

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)
Кафедра Ядерно-Физические Методы Исследования
Направление «Прикладные физика и математика»



ИССЛЕДОВАНИЕ ЦВЕТНЫХ СТЕКОЛ XVIII ВЕКА МЕТОДАМИ РФА И РФЭС

Бакалаврская Выпускная Квалификационная работа

Железняк Юлии Вадимовны

Научный руководитель:
ассистент, **Чудин.А.В.**

Рецензент:
ст. преп., **Калинин Е.О.**

Санкт-Петербург
2018

Введение	4
Глава I. Литературный обзор	7
1.1. Физико-химические представления	7
1.1.1 Стекло	7
1.1.2 Смальты	8
1.2. Технология производства цветного стекла и смальт	10
1.3. Лабораторный журнал М.В. Ломоносова.....	17
1.4. Усть-Рудицкое производство стекла и смальт.....	20
1.5. Обзор используемых научных статей.	24
1.5.1 Раскопки В.В. Данилевского в 1949-1952 гг.....	24
1.5.2 Химический анализ смальт (исследования 1950-х гг.).....	26
1.5.3 Исследование смальт инструментальными методами анализа.....	29
1.5.4 РФЭС исследование слоев смальтовой краски.....	30
1.5.5 РФА характеристика на месте археологических материалов	33
1.5.6 Стекловедение в средние века на Ладого.....	37
Глава II. Методы и Материалы.	38
2.1. Метод фотоэлектронной спектроскопии	38
2.1.1 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	38
2.1.2 Методология	39
2.1.3 Рабочая установка	41
2.2. Метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии	42
2.1.1 Рентгенофлуоресцентный анализ.....	42
2.1.2 Методология	43
2.1.3 Рабочая установка	46
2.3. Описание образцов.....	47
Глава III. Обсуждение результатов.	49
3.1. Результаты, полученные с помощью РФЭС	49
3.2. Результаты, полученные с помощью РФА.....	53
3.3. Кластерный анализ.	56
3.3.1 Метод Уорда.....	56
3.3.2 Фьюззи-метод.....	58

3.4. Сравнение результатов, полученных методами РФА и РФЭС	59
3.5. Обсуждение полученных результатов.....	61
Выводы.....	66
Литература.....	67

Введение.

Стекло является одним из материалов, применяемых с древнейших времен: чистое стекло в виде отлитого амулета цвета насыщенной лазури встречается приблизительно за 7000 лет до нашей эры.

Прозрачное стекло появилось значительно позднее и встречалось сравнительно редко. Стекло шло преимущественно для изготовления всевозможных украшений; трудность изготовления и обработки прозрачного стекла привела к тому, что стоимость изделий из такого стекла мало отличалась от стоимости драгоценных камней. Для изготовления пустотелых сосудов и небольших ваз стекло начало применяться позднее чем для украшений. Способ производства этих ценных предметов передавался из поколения в поколение.

Производство стеклянных изделий принято считать городским ремеслом, которое получило распространение в некоторых городах Руси. Широкое развитие стекольного производства в древней Руси опиралось на имевшиеся местные богатые запасы сырья, необходимого для изготовления стеклянных изделий различных сортов и цвета. Составные материалы в виде тонкого речного песка, поташа (из золы растений), поваренной соли и извести имелись в Древней Руси в неограниченном количестве.

Прекрасно выполненные мозаики в архитектурных памятниках XI в. (в Киеве) являются доказательством применения цветного непрозрачного стекла (в виде смальты) в качестве декоративного средства.

Первый стекольный завод в России был сооружен в 1635 г. в пустоши Духанино Дмитровского уезда недалеко от Москвы. Позднее, в 1669 г., на средства казны в селе Измайлове был выстроен другой завод. Особенно-большое развитие производство стекла получило в эпоху Петра I (начало XVIII в.), создавшего на Воробьевых горах в Москве завод-школу.

Огромная роль в развитии производства стекла в России принадлежит великому русскому ученому М. В. Ломоносову. Продолжительные теоретические и экспериментальные работы М. В. Ломоносова на специально

сооруженном опытном Усть-Рудницком заводе, производившем мозаичную смальту, бисер, стеклярус, а также различные изделия из цветного стекла, наряду с горячей пропагандой М. В. Ломоносова большого значения стекла в развитии экономики и культуры страны, способствовали поднятию отечественного производства стекла на высокий уровень. М. В. Ломоносов поставил перед собой задачу огромного научного значения: «изыскать составы для стекол и дать соответствующую теорию цветов, ибо она в физике еще весьма недостаточна, а также в целях упражнения в помянутых химических трудах и для Академии художеств, чтобы в ней завести между прочими живописными искусстваами и мозаичное художество, которым один Рим славился».

С именем М. В. Ломоносова связан и разработанный впервые в России метод горячей прессовки стекла. Среди дошедших до нас «мозаичных проб» Ломоносова удалось обнаружить четырехгранные бруски, изготовленные на станке великого русского ученого. Исследование этих брусков показало, что М. В. Ломоносов впервые в истории стеклоделия применил метод горячей прессовки стекла, приоритет которого до сих пор приписывался западным ученым. Суть метода заключается в использовании горячего изостатического прессования на последних стадиях получения стекла.

Широкое развитие стекольного производства в России в XVIII в. позволило значительно расширить область применения стекла и стеклянных изделий. Стекло в виде прекрасных по качеству зеркал, пилястр, люстр, торшеров, бра, жирандолей и др. нашло разнообразное и удачное применение во дворцах Петербурга и его окрестностей. Тогда же появилась мебель, изготавливаемая вначале с отдельными элементами из стекла, а позднее целиком из стекла (табуретки и стол во дворце г. Пушкина). [1]

Работы М. В. Ломоносова и его ученика Матвея Васильева в области мозаики были исследованы Академией художеств. При этом с неоспоримой убедительностью была выявлена долговечность цветной стеклянной мозаики, что имело огромное значение при устройстве внутренней отделки Исаакиевского собора в Петербурге.

В 1768, после смерти великого ученого завод перестал действовать, а точных рецептов изготовления его цветных стекол и смальт не сохранилось. Проблема **актуальна** и сейчас, по сей день историки, стеклоделы, археологи, химики, искусствоведы предпринимают попытки воссоздать рецепты Ломоносова. И можно сделать большой прорыв с помощью физики, изучив более точно элементный состав стекол и смальт. Подобной проблемой занимались многие исследователи, проводились химические анализы классическими методами по материалам экспедиций в Усть-Рудицу в середине XX века. Но в XXI веке возможно использование очень важных при анализе исторических объектов «неразрушающими» методами анализа, такими как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), атомно-адсорбционный, атомно-эмиссионный анализы, масс-спектрометрия и пр.

В настоящее время рецептура стекол Ломоносова не установлена, и данная работа направлена на решение данной проблемы. **Целью** настоящей работы является определение элементного состава инструментальными методами анализа найденных в 2014-2015 году в Усть-Рудице цветных смальт.

В связи с чем были поставлены следующие **задачи**:

- определение состава образцов методами РФА и РФЭС;
- математический анализ
- сравнение с исследованиями, проведенными ранее
- анализ результатов

Инструментальный анализ проводился в Ресурсном центре СПбГУ.

I. Литературный обзор.

1.1. Физико-химические представления

1.1.1. Стекло.

Обычно понятие “стекло” определяется не просто как материал, а как некоторое особое состояние твердого тела, стеклообразное состояние, противопоставляемое кристаллическому. Известно, что одно и то же вещество может быть газообразным, жидким и кристаллическим. Для каждого такого состояния характерна своя группа специфических признаков. Стекло же не может быть полностью отнесено по совокупности признаков ни к одному из них. В жидкостях и кристаллах частицы располагаются несравненно более компактно чем в газах, между ними действуют значительные по величине силы, которые создают известную упорядоченность в расположении атомов или молекул: в кристаллах почти идеальную, в жидкостях – существенно менее полную. Основной особенностью кристаллов является то, что их можно получить путем повторения элементарной ячейки во всех трех направлениях. Элементарная ячейка состоит из некоторого числа атомов (ионов, молекул), строго определенным образом расположенных друг относительно друга. Такое повторение элементарной ячейки называют дальним порядком. В жидкостях нельзя выделить такой элементарной ячейки. Для жидкости можно с уверенностью говорить о существовании ближнего порядка, то есть о ближайших соседних частицах, окружающих центральную. Таким образом, для жидкости характерен ближний порядок, но нет дальнего. Стекло неравновесно по отношению к кристаллическому состоянию, которое может реализовываться при том же составе и при тех же внешних условиях. Отличие стекла от кристаллов состоит в отсутствии периодичности строения, в отсутствии дальнего порядка в структуре.

В итоге, мы воспользуемся здесь широко применяемым определением стекла: *стекло – это такое состояние аморфного вещества, которое получается при затвердевании переохлажденной жидкости.*

Кроме традиционного пути получения стекол – охлаждения расплава, стали широко применяться и другие способы получения стекол. Сюда относятся стеклообразные пленки, получаемые напылением из газовой фазы; “метамиктные стекла”, образующиеся под воздействием ударных давлений и при бомбардировке кристаллов нейтронами; стекла, получаемые по золь-гель-технологии. В этой связи неудивительно, что разные исследователи дают различные определения стекла, отличные от приведенного нами. При этом они руководствуются выборочными признаками стеклообразного состояния. За основу принимаются, например, структурные признаки, способ получения стекла, тип химической связи и т.д. [2]

Приведенное выше определение стекла связано с традиционным способом его производства и с общими сведениями о его структуре.

1.1.2. Смальты.

Стеклу можно придать окраску, если в состав шихты добавить, например, оксиды тех или иных металлов, которые в процессе варки изменяют его структуру, что после остывания, в свою очередь, заставляет стёкла выделять определённые цвета из спектра, проходящего сквозь них света. С получением прозрачных цветных стёкол связано развитие искусства витража. Другая известная разновидность цветного стекла — мозаичная смальта, часто ручной варки, неправильных форм, разнообразных оттенков и степени заглушённости (мало прозрачные стекла называются заглушенными).

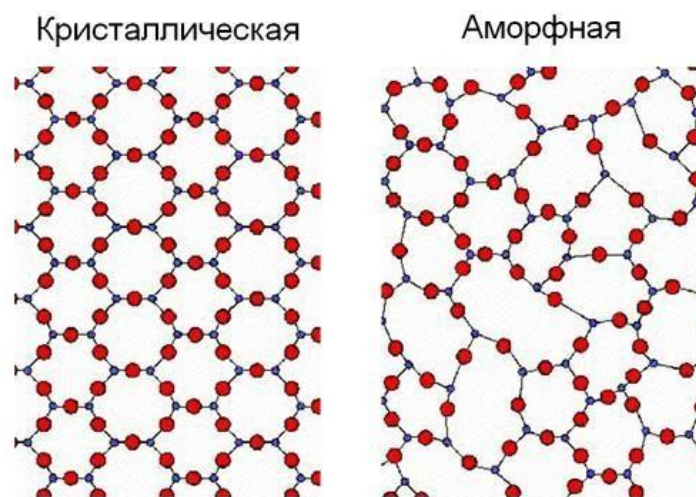


Рис. 1. Структуры вещества, кристаллическая и аморфная.

В средние века, чтобы заглушить стекло, то есть сделать его непрозрачным, в массу из кусочков колотого стекла добавляли оксиды различных металлов (олова, сурьмы, свинца и др.), а затем расплавляли ее при высокой температуре в течение длительного времени. Нередко в качестве глушителя применяли костяную муку (фосфорнокислый кальций). В наше время для глушения обычно используют фториды (криолит, плавиковый шпат и некоторые другие природные и синтетические соединения фтора).

В результате глушения в стеклянной массе появляется множество мельчайших кристалликов добавленного глушителя размером меньше 1 мкм. В одном кубическом миллиметре их бывает до нескольких сотен тысяч. Эти кристаллики обычно совершенно прозрачны. Но их показатель преломления отличается от показателя преломления окружающего стекла. Поэтому происходит рассеяние на границе сред и стекло перестает быть прозрачным. [3]

Смальта отличается насыщенными цветами (в известных мозаичных мастерских применяют до 28 тысяч оттенков). Она пропускает через себя свет, но расположенные за ней предметы делает невидимыми и при этом будто светится изнутри. Поверхности, выложенные из смальты, долговечны, прочны, не боятся влаги, низкой температуры и химического воздействия.

1.2. Технология производства цветного стекла и смальт.

Производство стекла складывается, как и в наше время, так и в XVIII веке из следующих этапов: подготовка сырьевых материалов, измельчение, смешивание этих материалов и приготовление однородной шихты, варки, формования и обжига стекла. Характерной особенностью данной технологии является общность методов подготовки сырья, составления шихты и варки стекла для различных производств, то есть как для цветного стекла и обычного, так и для смальты.

Процесс стекловарения состоит из пяти стадий (рис. 2):

1. силикатообразование – характеризуется тем, что к ее концу в шихте не остается отдельно составляющих ее компонентов, большинство газообразных продуктов шихты улетучивается, основные химические реакции в твердом состоянии между компонентами шихты закончены;
2. стеклообразование – характеризуется тем, что к концу ее масса становится прозрачной, иными словами проваренной, однако она пронизана большим количеством пузырьков и свилей, т.е. неоднородна;
3. дегазация – характеризуется тем, что к ее концу стекломасса освобождается от видимых газовых включений, и тем, что устанавливается равновесное состояние между стекломассой и газами в ней;
4. гомогенизация – характеризуется тем, что к ее концу стекломасса освобождается от свилей и становится однородной;
5. студка – характеризуется тем, что температура стекломассы снижается на 200-300 °С для создания необходимой рабочей вязкости.

Ниже (рис. 3) приведены реакции, протекающие в трехкомпонентной шихте ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$) при постепенном ее нагревании до 1200 °С [4].

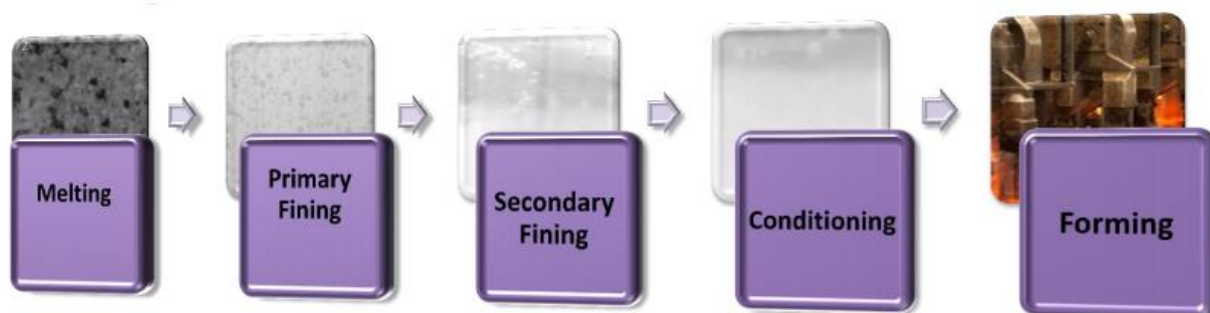


Рис. 2. Стадии производства стекла и его примерный вид на каждом этапе.

Реакции	Температура в град.
Образование $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$	ниже 600
$\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 + 2\text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CaSiO}_3 + 2\text{CO}_2$	600—830
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$	720—900
Образование и плавление эвтектики $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$	740—800
Плавление двойного карбоната $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$	813
Плавление Na_2CO_3	855
Диссоциация $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	912
$\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$	960
$\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3$	1010

Рис. 3. Реакции при нагревании до 1200 °C

В доломановский период применялось при варке стёкол не более полутора десятков компонентов шихты. Перечислим и опишем свойства большинства из них с уже современными знаниями. (* - использовались мастерами стеклоделия в XVIII в.):

I. Стеклообразующие материалы (состав шихты):

- SiO_2^* (для введения SiO_2 в стекло используют преимущественно кварцевые пески);
- Na_2O^* (сода и сульфат натрия являются основными сырьевыми материалами, посредством которых в состав тарных стёкол вводится оксид натрия);

- CaO^* (источником оксида кальция, который ускоряет силикатообразование, облегчает варку и осветление стекла является доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ или известняк CaCO_3);
- PbO^* (для введения используют сурик, силикат свинца и свинцовые белила);
- K_2O^* (основными источниками служат поташ и сульфат калия).

II. Красители:

– Co^* . Соединения кобальта окрашивают стекло в *синий цвет*. Красящим соединением является оксид кобальта (II) CoO , представляющий собой порошок серого цвета, который является чрезвычайно сильным и стойким красителем. При содержании оксидов кобальта CoO и Co_2O_3 в количестве 0,002% окраска стекла синеватая, а при 0,5 % - ярко-синяя. Для лучшего распределения оксида кобальта в стекле его иногда применяют в смеси из песка, поташа и 3-6% CoO . Калиевые стекла получают более интенсивное синее окрашивание, чем натриевые. Окраска соединениями кобальта не зависит от режима варки стекла, и при использовании совместно с другими красителями (солями хрома и меди) можно получить окраску стекла от зеленовато-синей до зеленой. В стеклоделии чаще всего используют оксид кобальта (III) Co_2O_3 , представляющий собой черный порошок. При $1150 \div 1200$ °С оксид кобальта (III) Co_2O_3 переходит в оксид кобальта (II) CoO .

– Mn^* . Соединения марганца окрашивают стекло в *фиолетовый цвет* при содержании оксида марганца Mn_2O_3 до 3% и *черный* – при содержании 12÷20 %. С этой целью в состав шихты вводят природный минерал - пиролюзит MnO_2 или чистый препарат перманганат калия KMnO_4 .

– Ni . Соединения никеля окрашивают стекло в различные цвета в зависимости от состава стекла и концентрации красящего оксида никеля (II) NiO . При малых концентрациях и в малых пластинках получаются дымчатые стекла. *Красноватофиолетовые* тона получаются при более высоких концентрациях NiO (2÷3%) или в более толстых пластинках. NiO вводят в шихту оксидом никеля

(III) Ni_2O_3 (порошок черного цвета). Окрашивание соединениями никеля хорошо воспроизводимо и не зависит от условий варки стекла.

– Cu^* . Соединения меди в зависимости от концентрации, состава стекла и условий окрашивания придают *синий, голубой, зеленый и красный цвета*. Оксид меди (II) CuO окрашивает стекло в голубой, слегка зеленоватый цвет. Часто голубой цвет стекла получают при введении CuO в количестве $1\div 2\%$, с увеличением содержания оксида меди (II) окраска переходит в зеленую. Гидросульфат меди (медный купорос) при варке разлагается и в стекло переходит около 30% CuO . Соединение меди Cu_2O обладает большой красящей способностью и образует в стекле коллоидный раствор частиц металлической меди, которые в интервале температур $580\div 700^\circ\text{C}$ после наводки придают стеклу темно-красный цвет (медный рубин). Медь является одним из древних красителей стекла, её растворимость значительно выше золота и серебра. Вводят Cu_2O в количестве $1\div 3\%$ от массы шихты в виде порошка коричневого цвета. Кроме того, при варке медного рубина следует вводить в качестве восстановителей в состав шихты виннокаменную соль калия $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и оксид олова (II) SnO . Обычно для варки медного рубина используют натриевые стёкла. При содержании меди в стекле $0,8\div 1,8\%$ по массе получают интенсивное окрашивание хрустальных стёкол, которые используют для выработки накладных стёкол с толщиной окрашенного слоя в несколько десятых долей миллиметра.

– Fe^* . Соединение железа Fe_2O_3 окрашивает стекло в цвета *от желтого до коричневого*, FeO – *в сине-зеленый*. Обычно в стекломассе оксиды железа присутствуют не в отдельности, а в виде смеси, которая и окрашивает стекло в зеленый цвет. Для ввода в стекло оксидов железа на современных производствах применяют пиритные огарки – отходы сульфатного производства, а также крокус - порошок красноватого цвета. Соединения железа не дают чистой и яркой окраски, ими пользуются лишь для окраски дешевых сортов стекла. Для окрашивания стекла в желтый цвет или коричневый цвета

используют сульфид железа FeS , но при больших концентрациях этого соединения стекло окрашивается в черный цвет.

– Se. Соединение селена – селенит натрия Na_2SeO_3 и элементарный селен окрашивают стекло в *розовый цвет* (розалин). Оттенок селенового розалина зависит от состава стекла и вида входящих в него щелочных оксидов. При варке в идентичных условиях калиевые стекла имеют розовый оттенок, тогда как натриевые и литиевые – жёлтый или коричневый. В присутствии сульфата кадмия селен дает ярко-красный цвет (селеновый рубин). Для этого вводят (по массе) $0,3 \div 0,8 \%$ Se, $1 \div 1,45 \%$ карбоната кадмия CdCO_3 и $0,5 \div 1 \%$ S (по массе сверх основного состава стекла). При варке селенорубиновых стёкол выбирают составы, содержащие $4 \div 18 \%$ оксида цинка, который способствует получению более интенсивной окраски стекла. Потеря селена вследствие улетучивания достигает $70 \div 80 \%$ вводимого количества.

– Cr. Соединения хрома окрашивают стекла в *желто-зеленый цвет*. Вводят хром в шихту в виде оксида хрома Cr_2O_3 или дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, который легче растворяется в стекломассе по сравнению с оксидом хрома. Содержание Cr_2O_3 составляет $0,25 \div 1,2 \%$ от массы шихты. В производстве стеклянной тары (зеленые бутылки) в состав шихты вводят феррохромовые шлаки. Применение комплексного мелкодисперсного красителя, содержащего Cr_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , позволяет исключить использование пиритных огарков и экономить сырьевые материалы (песок, доломит, нефелин). Травянисто-зеленый цвет стекла получают при одновременном использовании оксида хрома ($0,5 \%$), оксида меди (2%) и окислительных условиях варки стекломассы. В этом случае соотношение должно быть следующим: $\text{CuO} : \text{Cr}_2\text{O}_3 = 3 : 4$.

– Cd. Соединения кадмия придают стеклу *ярко-желтый цвет*. Обычно при варке калиевокальциевых стёкол применяют сернистый кадмий CdS – порошок желтого или оранжевого цвета. При варке свинцовых стекол нельзя применять в качестве красителя CdS в связи с тем, что возможно образование PbS , окрашивающего стекло в черный цвет. Вводят CdS в стекло в конце варки

стекломассы, так как при высокой температуре и продолжительном времени сернистый кадмий переходит в оксид кадмия, который не вызывает окраски стекла.

– Редкоземельные элементы. Оксиды редкоземельных элементов за последние годы также начали применять в качестве красителей при производстве изделий из стекла. Оксид церия (IV) CeO_2 окрашивает стекло в светло-желтый цвет. Совместное применение оксида церия (IV) CeO_2 с оксидом титана (IV) TiO_2 придает стеклу чистую золотисто-желтую окраску. Вводят оксид церия (IV) CeO_2 в стекло через концентраты редкоземельных элементов, которые снижают себестоимость изделий. Оксид празеодима Pr_2O_3 придает стеклу светло-зеленый цвет, оксид неодима Nd_2O_3 – розовато-сиреневую окраску, а оксид эрбия Er_2O_3 – красивый розовый цвет.

– Au^* . Соединения золота окрашивают стекло в *красные цвета* – от розового до пурпурного (золотой рубин). Особенно чистые цвета получаются после "наводки" стекол с содержанием PbO от 25 до 50 %. В качестве красителя используют 10%-ный (по массе) водный раствор хлорида золота (III) AuCl_3 . Для получения розовых стёкол вводят 0,01% металлического золота, рубиновых – 0,02%. Стекло, окрашенное золотом, относится к наиболее красивым и благородным. Оно применяется при производстве высокохудожественных изделий (например, кремлевские звезды).

– Ag^* . Соединения серебра окрашивают стёкла в *желтый цвет*. Вводят в состав стекла 0,01% серебра. Для этих целей применяют 10 %-ный (по массе) раствор нитрата серебра AgNO_3 . После вторичного нагрева образуется в массе стекла металлическое серебро. Растворимость серебра в стекле низкая и поэтому требуется длительное выдерживание при высоких температурах. Улучшение окраски стекла достигается при добавлении оксида олова (IV) SnO_2 .

III. Глушители

– F. Начинается глушение стекла при содержании 2÷3% фтора и достигает насыщенного глушения при 4÷5%. Фторсодержащими глушителями являются кремнефтористый натрий Na_2SiF_6 и криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

– Р*. Для глушения стекла чаще применяют соединения фосфора. Действие фосфатов кальция и натрия при глушении стекол связано с явлением несмешиваемости расплава и частичек фосфатов, которые и сообщают стеклу при охлаждении молочно-белую окраску. Вводят соединения фосфора в виде костной муки, фосфорнокислого кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, кристаллогидрата гидрофосфата натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ и апатита $\text{Ca}_4(\text{CaF}) \cdot (\text{PO}_4)_3$. В состав костной муки входит 80÷85% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 10% CaCO_3 , а также небольшие включения фосфата магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и фтористого кальция CaF_2 . Соединения фосфора требуют более высоких температур варки и выработки, что вызывает некоторые технологические затруднения при производстве изделий [4].

В настоящее время используется следующее разделение компонентов шихты:

- Создающие сетку оксиды. Основной компонент, определяющий группу стекла.
 - SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2
 - Неоксидные компоненты: фториды, галогениды, халькогениды (As_2S_3 , GeS_2)
- Модифицирующие сетку оксиды. Их добавляют к стеклу, чтобы увеличить скорость плавления, уменьшить вязкость расплавленного стекла и получить хорошие рабочие характеристики при формовании.
 - Na_2O , K_2O , Li_2O
 - CaO , BaO , MgO , SrO
- Промежуточные оксиды. Они придают стеклу большую стабильность и уменьшают склонность к кристаллизации, повышают химическую стойкость и с Al_2O_3 наблюдается благоприятное влияние на прочность на растяжение
 - Al_2O_3 , PbO , ZnO , ZrO_2
- Очищающие компоненты / Окислительно-восстановительные активные компоненты. Эти компоненты являются добавками для увеличения эффективности при удалении растворенных газов и пузырьков газа (например,

семян, типично диаметром 0,05-0,5 мм) из расплава, чтобы получить бесцветное стекло.

- Сульфаты: Na_2SO_4 , CaSO_4
- Оксиды: As_2O_3 , Sb_2O_3 , CeO_2
- Хлориды: NaCl
- Нитраты: KNO_3 , NaNO_3
- Флюсующие компоненты. Они являются добавками для ускорения реакций плавления.
 - CaF_2 , Сподумен (литиевое сырье)
- Окрашивающие компоненты
 - Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CoO , Mn_2O_3 , Se , редкие оксиды и пр. [5]

1.3. Лабораторный журнал М.В. Ломоносова

В 1757 г. М.В. Ломоносов выстроил собственный дом с обширной лабораторией и в то же время сложит с себя обязанности профессора химии.

Сопоставляя все данные об его исследовательской деятельности, можно разбить его работу в Химической лаборатории на два периода. Первый посвящен, главным образом, более практическим целям: выработке способов изготовления окрашенных стекол, смальт, фарфора. У него были грандиозные проекты со стеклянным заводом, связанного с громадным поместьем, являвшегося следствием этих работ. Второй период связан с новыми физико-химическими опытами, являющимися более важными и показывающие цель Ломоносова создать новую химию. Сохранившийся его «лабораторный журнал» охватывает исключительно работы первого периода.

В своих отчетах о деятельности М.В. Ломоносов ежегодно упоминает о лабораторных журналах с указанием количества листов каждого из них. Если бы они все сохранились, мы имели бы полную картину его химической работы. Но до сих пор нашелся лишь один из этих журналов, находящийся в Архиве Академии Наук.

Хотя в журнале нет ни одной даты, его можно с несомненностью отнести к 1751 г., так как он написан на 12 листах, как это и значится в отчете Ломоносова, так и по содержащимся в нем опытам. Отсутствие журнала других годов объясняется, вероятно, тем, что они были взяты ученым из архива для воспроизведения соответствующих стекол на стеклянном заводе и остались там после его смерти, а затем затерялись. [6]

Основным языком, которым пользовался в журнале Ломоносов, является латинский, лишь иногда встречаются русские записи, отдельные русские выражения и слова, а также немецкие, греческие слова. Но не все опыты были расшифрованы по причине того, что в некоторых сериях используемые названия веществ неизвестны и тяжелы для догадок.

Ниже приведен пример из первой серии, которая состоит из 74 опытов, и имеет целью изготовление осадков разных цветов путем химического взаимодействия осаждаемого вещества (первая графа) с осадителем (вторая графа), а затем – получение стекол из этих осадков.

SOLUTIONES ET PRAECIPITATA VARIA AD PIGMENTA ET ENCAUSTA PARANDA					
Nº	Praecipitandum	Praecipitans	Praecipitatum	Vitrum	
1	Solutio ⊕ ♀ is	☼ ♂ in ⊕ fix. sol.	Viride dilut. (9)	Viride egre- gium gramineum vero smaragdo simillimum	2 ×
2	Eadem	Zink in eodem	Vir. dilut. (20)	Viride ad aqua- marinum acce- dens	3
3	Eadem	Stannum in eod.	Virid. dilut.		
4	Eadem	Wism. in eod.	Virid. dilut.		
a 5	Eadem	Alcali aale	Griseum vires- cens	23. Colore he- patis	3
♂ 6	Solut. ⊕ ♂ tis	☼ ♂ in ⊕ fixo	Colore caffee	6. Prasinum egregium	2
♂ 7	Eadem	Zink in ⊕ f.	Ejusdem coloris		
♂ 8	Eadem	Stann. in eodem	Ejusdem diluti.		
♂ 9	Tra coch. in sol. ○ et ⊕ ♂	Zink in eodem	Fuscum purpu- rascens	10. Nigrum ×	2
Z 10	Zink in ⊕ fix.	Calx ~ ta per se	Isabellinum.		
☼ 11	☼ ♂ in ⊕ fix.	Calx ~ ta per se	Album	22. Candidum semiopacum ut quartzum	3

Перевод

РАСТВОРЫ И ОСАДКИ РАЗНЫЕ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КРАСОК И ФИНИФТЕЙ				
№	Осаждаемое	Осадитель	Осадок	Стекло
1	Раствор медного купороса	Королек сурьмы, растворенный в постоянной селитре	Зеленоватый (9)	Превосходное зеленое, травяного цвета, весьма похожее на настоящий изумруд
2	То же	Цинк в ней же	Зеленоватый (20)	Зеленое, приближающееся по цвету к аквамарину
3	То же	Олово в ней же	Зеленоватый	
4	То же	Висмут в ней же	Зеленоватый	
5	То же	Животная щелочь	Серо-зеленоватый	23. Цвета печени
6	Раствор железного купороса	Королек сурьмы в постоянной селитре	Кофейного цвета	6. Превосходного синезеленого цвета [цвета лука]
7	То же	Цинк в постоянной селитре	Того же цвета	
8	То же	Олово в ней же	Того же посветлее	
9	Настойка кошенили в растворах квасцов и железного купороса	Цинк в ней же	Бурый с оттенком пурпура	10. Черное
10	Цинк в постоянной селитре	Известь, осажденная одна	Палевый	
11	Королек сурьмы	Известь, осажденная	Белый	22. Белое полупрозрач-

Рис. 4 Лабораторный журнал М.В.Ломоносова и перевод 1ой серии опытов.

1.4. Усть-Рудицкое производство стекла и смальт

Михаил Васильевич Ломоносов впервые вводит науку в стеклоделие, разрабатывает научные принципы производства стекла, создает на основе научных исследований первое промышленное предприятие и впервые превращает завод в научную лабораторию, в передовой центр научно-исследовательских изысканий. В Усть-Рудице все было новым, беспримерным, не похожим ни на что существующее в то время. Об этом свидетельствуют материалы экспедиции Данилевского В.В. (1949-1952 г.), о которых будет рассказано ниже. Стекловарение было на Урале и в XVII в. Но никто не изготавливал тогда во всей стране разнообразнейшие монохромные и полихромные цветные стекла. Никто не готовил бесконечно различные по цветам и их сочетаниям мозаичные смальты, художественные сосуды, бисера, стеклярус и многие другие изделия. Только Ломоносов выработал подобное богатство в Усть-Рудицких цехах. Ни на одном заводе тогда не было ничего хотя бы отдаленно приближающегося к системе опытных варок, разработке новых технологических процессов и оборудования, новых печей, новых технических решений (механизированные процессы) [7].

Конечно же, основные этапы изготовления стекла оставались те же: подготовка сырьевых материалов, смешивание этих материалов и приготовление однородной шихты, варки, формования и обжига стекла. В период своей работы в лаборатории при Академии наук (до создания Усть-Рудицкой фабрики) Ломоносов трудился в трех основных направлениях:

1. Расширение ассортимента исходных материалов.

Первой и основной, на начальном этапе, была потребность расширения набора реактивов — в такой степени, в которой позволяло это сделать современное ему состояние химической промышленности и горного дела. Учёный всеми доступными путями, иногда преодолевая большие трудности, приобретал различные 18 искусственные и минеральные вещества, подготавливая их к предстоящим экспериментам — обрабатывая, очищая от

примесей. К началу работ он имел в своём распоряжении около 60-ти различных материалов.

2. Получение сравнительно чистых разных минеральных красителей - посредством химической обработки природных и искусственных соединений

Какими только путями не оснащал Ломоносов свою лабораторию, в ту пору каждая аптека имела препараточную, где изготавливались различные реактивы и химические препараты. Русский ученый сполна воспользовался этим источником снабжения. И сразу же перед ним возникла проблема чистоты получаемых реактивов. Поскольку к чистоте используемых веществ Ломоносов относился строго и педантично, ему пришлось заняться в лаборатории и дополнительной очисткой получаемого сырья. Процесс этот трудоемкий и требовал много времени. Так, по свидетельству ученого, две трети января 1749 года он был вынужден «заготавливать разные спирты и другие простые продукты».

3. Изучение действия красителей на стекло

К этому этапу — основному во всех исследованиях, возможным становилось перейти только по окончании двух предшествующих. С необычайной для того времени широтой плана приступает к нему ученый. Его исследования явления окрашивания стекла подразумевает влияние на него таких факторов:

- Происхождение и природа минерального красителя;
- Способ его приготовления;
- Состояние, в котором он вводится;
- Концентрации самого красителя и каждого его компонента, входящего в состав стекла;

В данном случае с особой ясностью сказались упомянутые качества ученого как систематизатора — работы проводились на чрезвычайно высоком методическом уровне: для каждого из вышеозначенных факторов производилась

большая самостоятельная серия опытов, когда количественное участие его систематически изменялось в очень широких пределах.

1. Правильно были организованы опытные плавки, точно подобраны размеры тиглей — они были достаточны велики, чтобы полученный расплав давал возможность делать достоверные выводы, но уместно малы, для использования емкости лабораторной печи, с проведением больших серий варок при точной аналогии температурного и газового режимов ($\sim 12-15 \text{ см}^3$ [8] — современные тигли для подобных работ примерно таких же размеров);

2. Строго соблюдалось единообразие условий опытов — при изучении качественного влияния какого-либо одного фактора, соблюдались все меры, чтобы действие остальных технологических параметров эксперимента оставались постоянными.

3. Соблюдение строгой количественной дозировки компонентов. Точное взвешивание реагента - «новшество» для химического эксперимента XVIII в.

4. Навешивание с предельно доступной точностью, до 1 грана ($0,0625 \text{ г}$);

5. Образцы хранились системно — в специальных пронумерованных ящиках. Учитывая наличие тысяч таких эталонов, можно понять, что это соблюдение настоящего условия требовало корректности и аккуратности;

6. Лабораторный журнал вёлся с педантической точностью, в большинстве случаев собственноручно самим М. В. Ломоносовым, который заносил в него все наблюдения, факты и выводы.

7. Впервые очень чётко был сформулирован вопрос о влиянии состава стекла на его свойства. Сейчас целесообразность такой постановки исследования очевидна, но в то время — это было новаторством, и теоретическая часть интересовала учёного не меньше, чем поиск красителей для производственного стеклоделия, он пишет: «...прилагаю я возможное старание, чтобы делать стёкла разных цветов, которые бы помянутым художествам годны были и в том имею

нарочитые прогрессы. При всех сих практических опытах записываю и те обстоятельства, которые надлежат до химических теорий»

Помимо модернизации опытной части своих экспериментов Ломоносов совершенствовал и технику.

Самыми главными в работе стеклоделия являются печи. У Ломоносова были представлены все типы печей, известных тогдашней науке. При их использовании русский ученый применил новшество. В те времена в стеклодувных мастерских печи устанавливали по стенам помещения, но у Михаила Васильевича печи располагались в центре. Дым из печей поступал под расположенный над ними свод, откуда по общей трубе выводился наружу. По современным понятиям подобная тяга далека от совершенства, однако в других лабораториях она была и того хуже, поскольку расположенные обычно у стен печи чадили прямо в помещение. [9]

Для Ломоносова печи были «сильнейшим орудием». В совершенстве владея техническими навыками работы с печами, он одновременно стремился уловить теоретические основы тепловых процессов. Он разработал систему тепловых областей, разграничивавшихся постоянными точками. Подобными «точками отсчета» для него служили преимущественно температуры плавления или кипения различных тел. Осознавал Ломоносов и возможность взаимодействия горючего материала с веществом, обрабатываемым в печи. Предостерегая своих коллег-химиков от широко распространенных ошибок, ученый заметил, что не следует принимать «того, что присоединилось из горючего материала... за присущее самому телу». Особо строго подходил Ломоносов к точному соблюдению количества, чистоты, длительности опытов.

1.5. Обзор используемых научных статей.

1.5.1. Раскопки В.В. Данилевского в 1949-1952 гг.

Изучая цветное стекло в лаборатории, Ломоносов всё время думал о том, как использовать результаты своих работ на практике: дать возможность России избавиться от ввоза различных стеклянных изделий из-за границы, улучшить качество вырабатываемых на русских заводах стекол. Но для того, чтобы осуществить все эти намерения, необходима была уже не лаборатория, а специальная фабрика. В своем письме графу Шувалову (4 января 1753 года) Ломоносов писал, что созданием фабрики «кончатся все мои великие химические труды, в которых я три года упражнялся и которые бесплодно потерять мне будет несносное мучение...» [10].

Усть-Рудицкая фабрика была основана 6 (17) мая 1753 г. Строительство фабрики и прилегающих к ней построек велось по разработанному М.В. Ломоносовым плану. Помимо здания фабрики, где находились девять различных печей, были возведены также мастерская, мельница, кузница. Недалеко от фабричных построек располагался дом с хозяйственными строениями, в котором жила семья Ломоносовых в летнее время. Через три года после смерти М.В. Ломоносова в 1768 г. фабрика цветного стекла прекратила свою деятельность, наследники и соратники не справились с организационными и финансовыми трудностями налаженного производства [11]. Усть-Рудицкое имение перешло к дочери М.В. Ломоносова, Елене Константиновне, а затем к Раевским - Орловым. В 1919 г. имение, где находилась обширная библиотека, было сожжено во время наступления Н. Н. Юденича на Петроград. В годы Великой Отечественной войны в районе Усть-Рудицы был юго-восточный край знаменитого «Ораниенбаумского плацдарма», и от деревни, насчитывавшей до войны свыше ста дворов, остался один дом.

В 1949 г. под руководством академика В. В. Данилевского в Усть-Рудице начались археологические раскопки. Археологи имели лишь схему, составленную по памяти Е. Н. Котляревской и предоставленную им директором

Архива АН СССР Г.А. Князевым. Эта схема, хотя и очень упрощенная, оказалась полезной. На ней были указаны дубы, посаженные, по преданию внучкой М.В.Ломоносова, С.А. Раевской на месте, где когда-то стоял дом М.В. Ломоносова, сгоревший, по словам Е.Н. Котляревской, в конце 1840-х гг. Однако это место показалось В.В. Данилевскому подходящим для расположения здесь не просто жилого дома, а одного из производственных зданий Усть-Рудицкой фабрики [7]



Рис. 5. Реконструкция расположения основных сооружений фабрики М.В.Ломоносова в Усть-Рудице по состоянию на начало 1960-х годов.

- 1 - дом Ломоносова (участок 1);
- 2 – лаборатория – варка цветных стекол и горячая обработка (участок 7);
- 3 – мастерская;
- 4 – склад;
- 5 - вспомогательное производственное здание (3,4,5 – участок 6);
- 6-8 – вспомогательные приусадебные здания (участки 10,11 и 12);
- 9 – плотина (участки 2 и 20); 10 – водоспуск; 11 – ларевой прорез;

- 12 – ларь в прорезе;
- 13 – толчейно-шлифовальная мельница (участок 21);
- 14 – пильная мельница;
- 15 – мукомольная мельница;
- 16 – каменная дорога на остров; 17 – мост;
- 18 – остров, где производилась куренная операция;
- 19, 20 – вымощенная дорожка; 21 – дороги;
- 22 – каменная вымостка у береговой линии;
- 23 – водохранилище.

В результате раскопок было установлено, что важнейшим, наиболее распространенным видом продукции, вырабатывавшейся Ломоносовым на Усть-Рудицкой фабрике, были смальты (найдено более 25000 тянутых смальт и более 5000 пластинчатых).

1.5.2. Химический анализ смальт (исследования 1950-х гг.)

В статье [12] излагаются результаты лабораторного исследования цветных стекол Ломоносова.

В табл. 1 приводятся анализы семи цветных стекол Ломоносова в весовых процентах. Образцы № 1—3 и № 5—7 представляют собой мозаичные стекла, применявшиеся Ломоносовым для изготовления мозаичных картин и, в частности, при создании «Полтавской баталии». Стекло 4 — один из образцов золотого рубина Ломоносом. Было высказано предположение, что рубиновые стекла, окрашенные соединениями золота, он использовал для изготовления изделий алого и гранатового цветов — запонок, подвесок к серьгам, стекляруса и т. п.

В табл. 2 представлены те же стекла № 1—3 и № 5—7, пересчитанные на молекулярные составы; в левой половине таблицы находятся стеклообразующие компоненты (SiO_2 , CaO , PbO , MgO , ZnO , K_2O и Na_2O), в правой — красители (CuO , Cu_2O , Fe_2O_3 , MnO , Sb_2O_3).

Сопоставление анализов мозаичных стекол позволяет отнести их по содержанию главных компонентов к трем группам:

- стекло № 6 принадлежит к группе щелочных известково-кремнеземных стекол, в которых оксид свинца занимает подчиненное положение;
- стекла № 1, 5 и № 7 – щелочные свинцово-известково-кремнеземные стекла, в которых существенную роль играет оксид свинца;
- стекла № 2 и № 3 – свинцово-кремнеземные стекла; в них щелочи и оксид кальция играют второстепенную роль.

Табл. 1. Химический состав цветных стекол Ломоносова (в вес. процентах)

Окислы в %	№ 1 оранжево- красное	№ 2 сургучно- красное	№ 3 светлой охры	№ 4 желтовато- палевое	№ 5 голубое	№ 6 синее	№ 7 сиренево- синее
SiO ₂	36,93	21,98	24,84	60,53	40,24	66,44	38,82
Fe ₂ O ₃	0,08	0,91	4,02		0,63	1,64	2,95
CaO	3,28	0,14	1,34		3,40	3,60	6,84
PbO	43,59	60,84	63,85	Много	40,82	2,42	37,91
MgO	—	0,82	0,33		0,38	0,43	0,52
ZnO	1,64	3,77	нет	[Содер- жится Au]	1,98	—	—
MnO	—	—	—		—	—	1,21
CuO	—	—	нет		1,20	9,80	нет
Cu ₂ O	6,19	9,45	—		—	—	—
Sb ₂ O ₃	нет	—	3,19		нет	—	1,88
K ₂ O	6,90	1,64	2,54		7,92	15,08	9,23
Na ₂ O	0,95	—	нет		3,01	1,09	0,20
Σ	99,56	99,55	100,11		99,58	100,50	99,56

* Аналитики А. С. Запорожец (стекла №№ 1, 4, и 5) и Т. В. Терентьева (стекла №№ 2, 3, 6 и 7)

Табл. 2. Молекулярный состав мозаичных стекол Ломоносова.

№№ стекол	SiO ₂	CaO	PbO	MgO	ZnO	K ₂ O	Na ₂ O	CuO	Cu ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	Sb ₂ O
6	6,00	0,34	0,05	0,05	—	0,86	0,09	0,65	—	0,05	—	—
1	6,00	0,57	1,90	—	0,19	0,73	0,14	—	0,42	0,005	—	—
5	6,00	0,55	1,64	0,09	0,22	0,75	0,45	0,13	—	0,04	—	—
7	6,00	1,15	1,62	0,13	—	0,93	0,04	—	—	0,17	0,17	0,07
3	6,00	0,35	4,20	0,12	—	0,39	—	—	—	0,37	—	0,16
2	6,00	0,41	4,46	0,33	0,75	0,28	—	—	1,08	0,09	—	—

Составы шихт опытных стекол, находящиеся в «Лабораторном журнале», а также пометки Ломоносова в его «Лабораторных записях» показывают, что он применял способ «двухступенной», отдельной (дифференцированной) варки стекол. Сначала он спекал фритту (стеклянный состав, обожженный на малом огне до спекания, но не до сплавления, массы), а затем добавлял к ней красители и плавил получившуюся смесь. [13]

Можно высказать предположение, что стекла первой и второй группы были изготовлены на основе «белой фритты прозрачной из белого песка и поташу», Третья группа стекол, по-видимому, была изготовлена на основе «желтой фритты из сурику и желтого песка».

Зная сырьевые материалы, которые были в распоряжении Ломоносова, авторы статьи высказывают некоторые догадки, какими из них он воспользовался для получения изучавшихся ими образцов. Так, например, для окрашивания стекла № 1 в оранжево-красный цвет он мог применить медный купорос в восстановительной среде в сочетании с «животной щелочью» (аммиаком). Оксид цинка он мог ввести через «белый купорос» (серноокислый цинк). Для получения более яркой красной окраски в стекле № 2, по сравнению со стеклом № 1, он увеличивал содержание в шихте белого купороса и медных соединений. Оксид кальция попадал в стекла либо за счет примесей в поташе, либо вводилась специально в шихту известью или мелом. Непрозрачности

(«глухоты») Ломоносов добивался в ряде стекол применением сурьмяных соединений — возможно, «сурьмяной киноварью», т. е. сернистой сурьмой. Так, например, непрозрачность (глухота) стекол № 3 и № 7 достигнута именно введением сурьмы, как это видно из анализа. Окраска стекла № 3 обусловлена, очевидно, оксидом железа из железного крокуса в окислительной среде, например, путем добавки селитры. Окраска стекол № 5 и № 6 обязана в большей степени соединениям меди, упоминавшимся ранее, но в данном случае в окислительной среде – например, в сочетании с селитрой.

Окраска стекла № 7, объясняющаяся наличием соединений железа и марганца, могла быть достигнута применением «пьемонтской магнезии» - двойным карбонатом магния и марганца — находившейся в распоряжении Ломоносова в сочетании с медным купоросом, а также селитрой для создания окислительной среды

Особое положение занимает стекло № 4. Оно характерно своей двойной окраской: оно синее в проходящем свете и желтоватое («палевое») в отраженном. Такими свойствами, как известно, отличаются стекла, в которых окраска зависит от дисперсных частиц металла, находящегося в коллоидальном состоянии. В «Лабораторном журнале» Ломоносова среди стекол, окрашенных соединениями золота, находится именно такое стекло — № 9, похожее на образец № 4. Анализ показал содержание золота в этом стекле.

1.5.3. Исследование состава смальт инструментальными методами анализа.

В одной из статей [14] приводятся П.А.Тихоновым и М.В.Калининой результаты исследования химического состава смальт, найденных во время раскопок в Усть-Рудице (1949-1953 гг.).

Элементный химический анализ на шлифах или сколах образцов с использованием рентгеноспектрального микрозонда типа «Camebax».

Результаты анализа показали, что смальты представляют собой калиево-, кальциево-силикатные стекла с заметным содержанием оксида свинца. У синих и зеленых смальт содержание свинца более высокое – 3,2 атомных процентов, а у красно-коричневых значительно ниже – 1,2 атомных процентов.

В процессе исследования установлено, что, как правило, М.В.Ломоносов для окрашивания смальт использовал одновременно несколько хромофорных компонентов, которые присутствуют в незначительных количествах.

- Красно-коричневая смальта содержит атомных процентов: 1,2 % меди; 0,5 % железа; 0,3 % сурьмы и следы кобальта.
- Темно-синя смальта содержит атомных процентов: 0,5 % меди; 0,4 % сурьмы; следы железа и кобальта.
- Зеленая смальта содержит 0,5 % меди; 0,07 % сурьмы; следы никеля и кобальта.
- Синяя смальта содержит 0,1 % железа; 0,03 % никеля и 0,03 % кобальта.

1.5.4. РФЭС исследование слоев смальтовой краски

Максимальная глубина проникновения методов РФА и РФЭС порядка несколько мкм, а на данном уровне присутствуют продукты, образовавшиеся на ранней стадии деградации стекла в почве. Следовательно, для изучения смальт данными локальными методами необходимо знание о процессе старения стекла. Использование результатов исследования изучения процесса разрушения стекла поможет составить более полное представление о природе смальт и их изначальном состоянии.

Данные брались из опыта искусственного старения и сравнения со смальтами после естественного старения, которые описаны в статье [15]. В этой работе использовался РФЭС для изучения чистого смальта (синего пигмента на основе кобальта) и смальтовых слоев в темперной среде, в частности с так называемым связующим «кожаным клеем», традиционно получаемым путем экстрагирования коллагеновых белков из меха кролика. РФЭС использовался

для качественного описания чистого пигмента и для его отличия в реальных слоях краски, в дополнение изучались смальты в образцах кожевенно-клея в климатической камере, чтобы исследовать влияние выветривания и концентрации загрязняющих веществ на процесс износа этой окраски. Чтобы воссоздать процесс износа окраски, использовались загрязнители (SO_2 и NO_2) и УФ-излучения в климатической камере.

Как правило, стекло представляет собой довольно стабильный материал, но он подвергается износу, когда он взаимодействует с водой, водным паром или разными видами загрязняющих веществ.

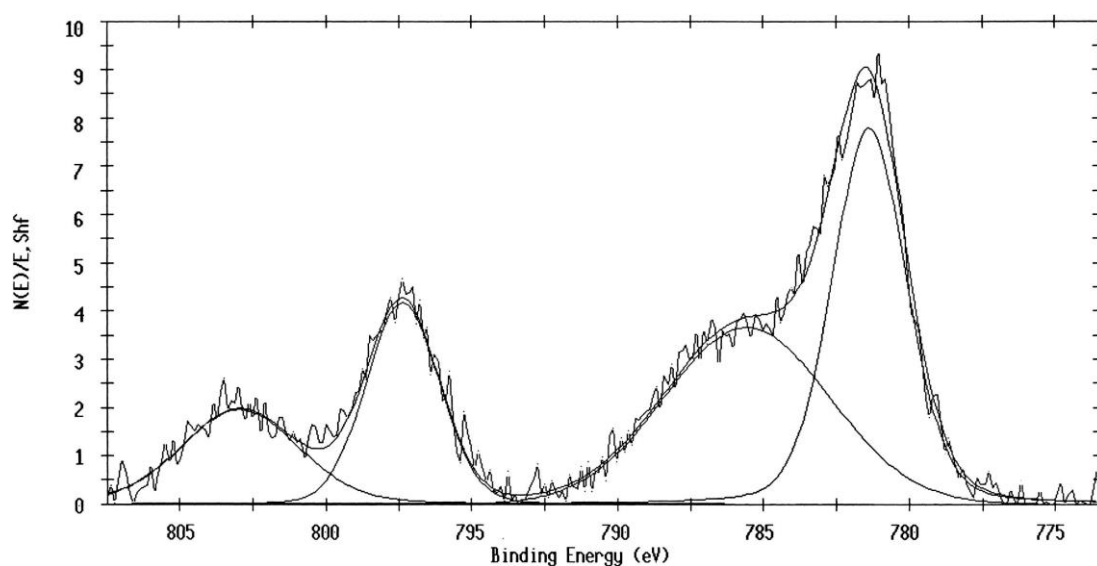


Рис. 6. РФЭС-спектр Co 2p чистой смальты.

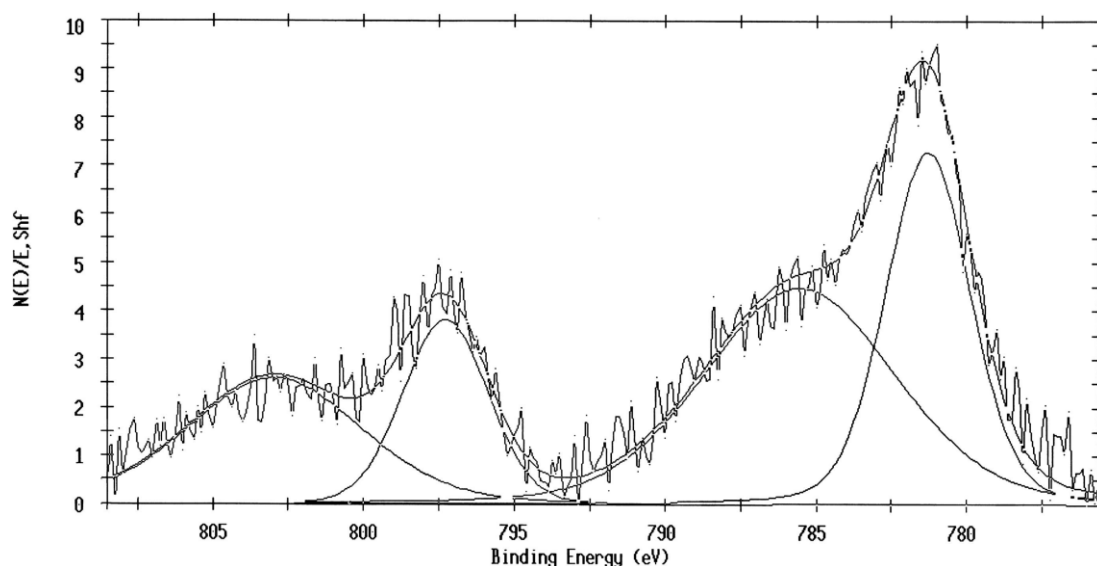


Рис. 7. РФЭС-спектр Co 2p смальты в кожаном клее.

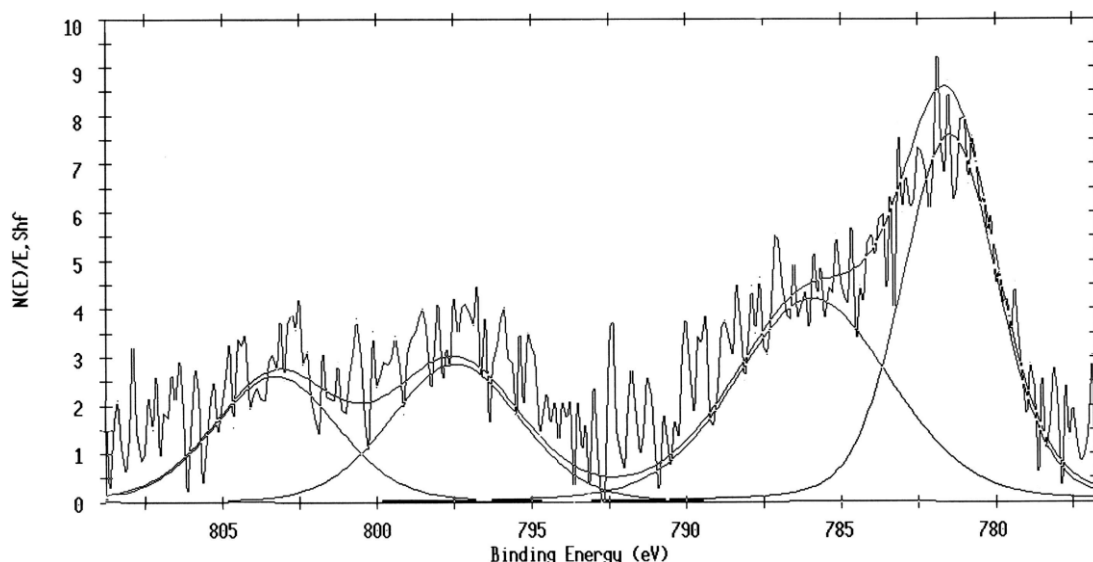


Рис. 8. РФЭС-спектр Co 2p эмали в кожаном клее искусственного старения с SO_2 и NO_2

Спектр фотоэлектронного ядра Co 2p показан на рисунке 6,7,8. По сравнению с естественно стареющим слоем краски у эмали в кожаном клее искусственного старения наблюдается значительная потеря интенсивности (~50%). Однако анализ кривой позволил оценить значения полуширины пика. В частности, для Co 2p_{3/2} наблюдается увеличение полуширины на 0,6 эВ, что намного больше, чем у естественно выдержанной пленки (0,3 эВ), что говорит о наложении излучения ионов.

Потеря «цвета», вероятно, связана с явлениями ионной взаимной диффузии с участием положительных ионов, присутствующих в стеклянной сети. Это объясняет значительную потерю интенсивности сигнала Co 2p РФЭС в искусственно стареющем слое краски.

Анализ РФЭС подтвердил, что кобальт в стеклянной структуре существует в высокоспиновом состоянии Co^{2+} ($S = 3/2$) в тетраэдрической координации и что это по существу поддерживается в естественно стареющем слое краски. Напротив, начало процессов износа, которые связаны с разрушением пигментного слоя краски, было обнаружено в красках, которые были в присутствии загрязнителей воздуха. Был также обнаружен ионный междиффузионный процесс с участием поверхности пигментных зерен. Это явление вызывает увеличение отношения концентрации атомов между кремнием и кобальтом на поверхностях искусственно выдержанных образцов. Было

замечено, что высокое содержание влаги и присутствие SO_2 и NO в реакционной атмосфере ухудшают качество, но одновременное присутствие двух загрязняющих веществ не оказывает эффекта на ухудшение пигмента. Таким образом, потеря кобальта в стеклянной матрице, вероятно, связана с выцветанием, которое часто видно невооруженным глазом в старых слоях смальты. Увеличение полуширины для $\text{Co}2p_{3/2}$, слабо наблюдаемое для образцов с естественным старением и ярко в моделях, обработанных агрессивными газами, указывает на частичное химическое изменение кобальта на поверхности зерен пигмента.

1.5.5. РФА характеристика на месте археологических материалов

Большое внимание уделяется синим стеклам в работе [16] опубликованной в 2017 году.

В ней описывается, что кобальтовая руда, богатая мышьяком и никелем, используется для получения синего цвета, в то время как олово, вероятно, используется для помутнения глазури; кобальт, связанный с мышьяком, был идентифицирован в глазурованной керамике четырнадцатого века. Основные химические элементы для синей глазури: кобальт, никель, мышьяк, марганец, медь, железо, кальций, титан, калий и олово.

Спектр зеленого фрагмента керамической чаши (рис. 9) показывает, что главными, для получения этой чаши, химическими элементами являются свинец, медь, железо, марганец, никель, кальций и калий. Медь и свинец, демонстрирующие высокое содержание, используются соответственно для зеленого цвета и как поток глазури. Зеленый цвет можно отнести к растворению меди в стеклянной матрице. В общем, зеленый цвет глазурей часто связан с присутствием меди в виде Cu^{2+} . Присутствие железа, марганца, кальция и калия в глазури может происходить, вероятно, из-за примесей в сырье или загрязнения терракоты.

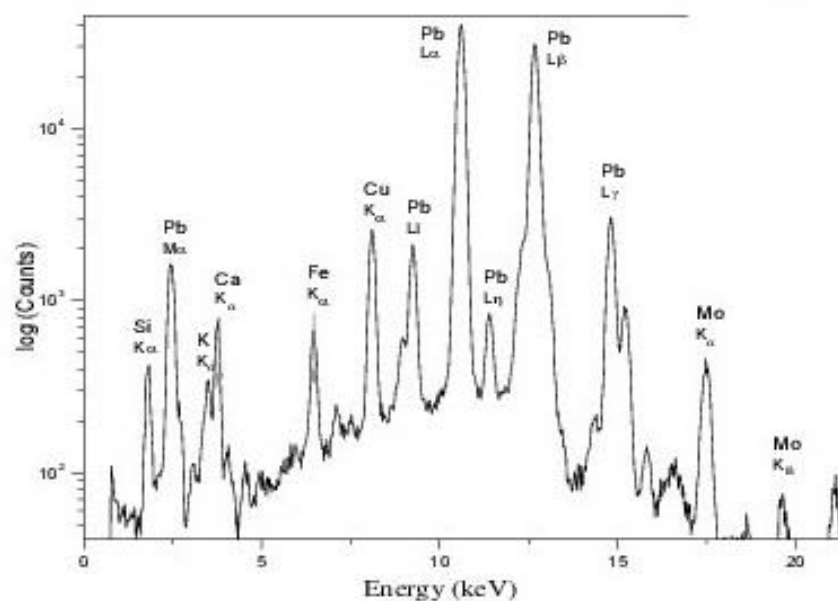


Рис. 9. РФА-спектр зеленого фрагмента керамической глазурованной чаши

Спектр фрагмента из синего стекла (рис. 10) показывает, что главными химическими элементами являются Si, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn и Pb. Высокое содержание кальция и железа также наблюдается, в то время как калий показывает низкое содержание.

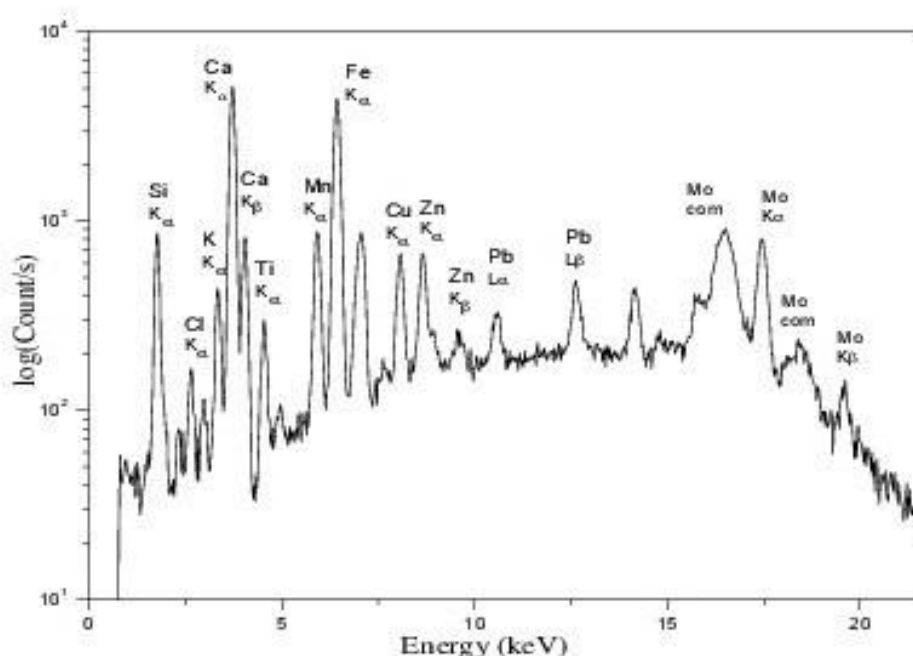


Рис. 10. РФА-спектр фрагмента синего стекла

Натрий не обнаруживается из-за его низкого поперечного сечения. Плавильный агент (флюс), используемый для изготовления стекла, вероятно, является

щелочным, поскольку количество свинца очень низкое. Синий цвет стекла можно отнести к меди; этот элемент сообщается как ответственный за синий цвет в глазури и очки. Цинк способствует повышению химической стойкости и твердости, уменьшению коэффициента термического расширения и увеличению показателя преломления; он придает блеск стеклу [17]. Хлор присутствует, и, вероятно, это связано с изменением стекла после его захоронения в почве в течение длительного времени.

Анализ рентгеновской флуоресцентной спектроскопии синего стеклянного шарика (рис. 11) показывает, что он состоит в основном из кальция, калия и железа. Характерные линии титана и серы также были идентифицированы в спектре; сера может быть обусловлена гипсом, который является индикатором изменения стекла во время захоронения в почве. Также присутствует свинец; он может существовать как примесь в сырье или может возникнуть из-за загрязнения во время изготовления стекла.

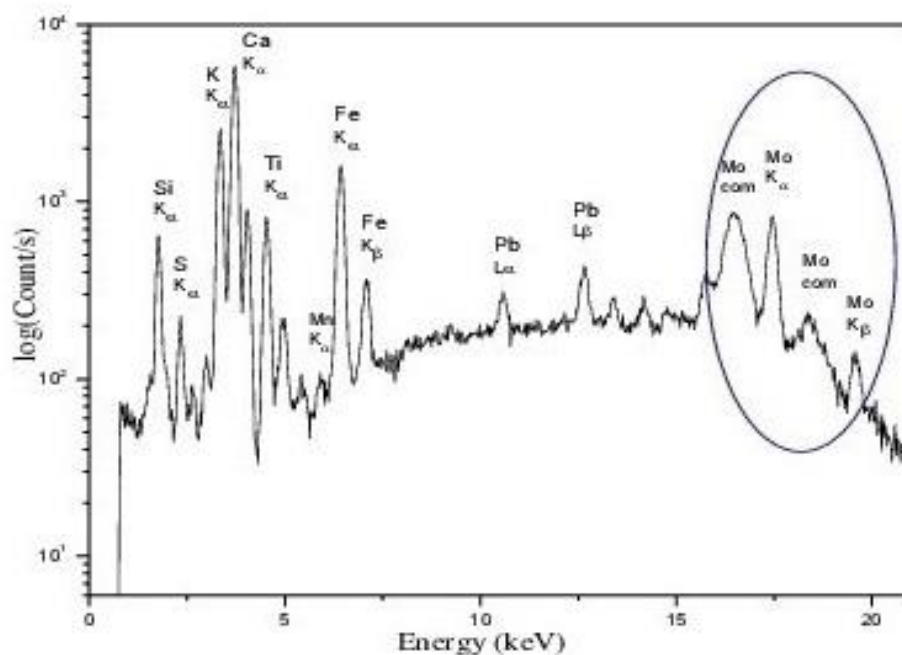


Рис. 11. РФА-спектр фрагмента синего стеклянного шарика

РФА-спектр синего жемчужного ожерелья (рис. 12) показывает, что главными составляющими являются кальций, железо, свинец, кремний и калий. Материал кажется вероятным свинцово-щелочно-известковым стеклом. Также

были определены кобальт, марганец, мышьяк, никель и титан. Синий цвет ожерелья относится к кобальтовой руде, связанной с мышьяком и никелем.

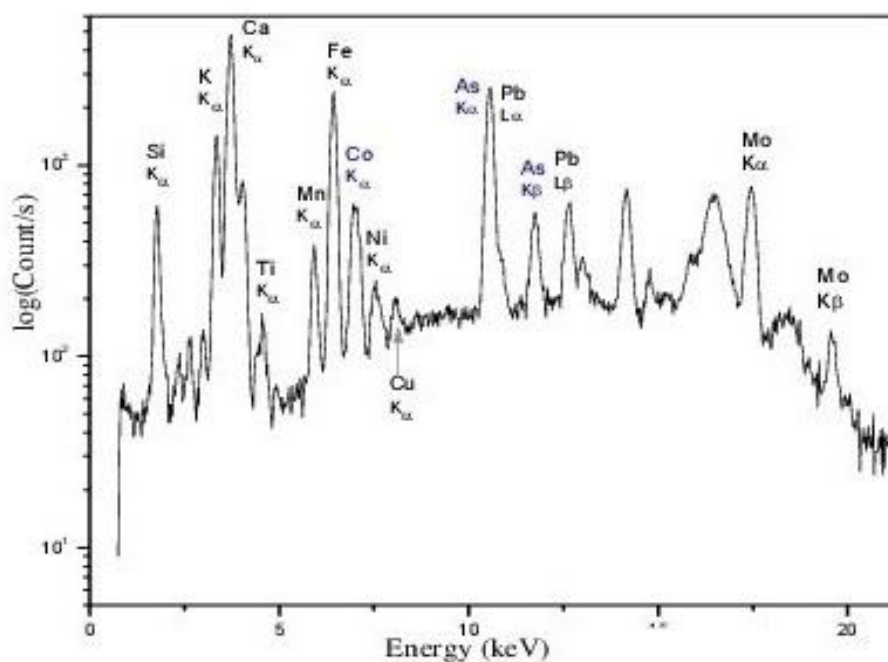


Рис. 12. РФА-спектр синего жемчужного ожерелья

1.5.6. Производство стекла в средние века на Ладого.

В статье [18] изучались образцы синего стекла, окрашенные кобальтом и найденные в верхних слоях Ладожского городища, методом оптико-эмиссионной спектрометрии.

Табл. 3. Результат оптико-эмиссионной спектрографии стекла (Лаборатория археологической технологии ИИМК РАН)

№ образца	39	227	572	695	778	824	1029	1263	1374
SiO ₂	ОСНОВА								
Na ₂ O	15	17	18	15	18	17	18	15	19
K ₂ O	1.30	2.20	1.60	1.70	1.50	2.40	1.40	1.30	1.30
CaO	4.90	7.02	8.02	4.90	8.20	7.03	7.20	4.10	8.80
MgO	5.01	1.60	2.90	0.90	2.20	1.30	2.40	0.60	2.40
Al ₂ O ₃	1.40	2.20	3.30	1.70	1.50	0.80	3.80	1.40	1.70
Fe ₂ O ₃	1.10	2.80	2.50	2.20	1.30	1.10	1.80	1.60	3.20
MnO	0.60	0.70	0.60	1.50	0.70	0.30	0.90	0.60	0.70
TiO ₂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.05	0.10	0.09	0.10
PbO	13.04	0.05	0.20	0.07	0.08	0.08	0.70	0.10	0.30
SnO ₂	3.60	-	0.02	-	-	-	0.60	-	0.03
CuO	0.10	0.50	0.30	0.40	0.20	0.30	0.50	0.50	0.50

CoO	0.02	0.08	0.05	0.10	0.03	0.03	0.10	0.10	0.10
NiO	0.02	0.02	0.01	0.02	0.10	0.02	0.10	0.01	0.01

№ образца	1620	2177	2203	2373	2450	2529	2611	692	873
SiO ₂	основа								
Na ₂ O	16.01	19.02	16.01	16.03	14.01	18.05	16.02	15.07	16.11
K ₂ O	1.20	1.22	1.30	1.30	1.30	1.20	1.60	2.60	1.20
CaO	6.60	9.70	7.10	7.20	3.30	8.20	6.60	4.30	6.60
MgO	1.60	1.91	2.80	2.80	0.90	2.60	4.70	1.20	2.20
Al ₂ O ₃	1.90	2.22	3.30	5.65	1.60	3.06	1.90	5.60	2.80
Fe ₂ O ₃	1.50	1.10	1.22	2.20	1.90	2.40	1.90	2.90	1.90
MnO	0.50	0.40	0.70	1.06	0.60	0.60	1.10	0.10	0.60
TiO ₂	0.10	0.10	0.10	0.30	0.09	0.09	0.07	0.60	0.10
PbO	0.50	0.08	13.03	10.03	0.10	0.05	0.02	-	0.30
SnO ₂	0.03	-	0.06	0.50	-	-	0.01	-	0.02
CuO	0.40	0.21	0.50	0.60	0.40	0.30	0.30	-	0.50
CoO	0.08	0.06	0.08	0.10	0.10	0.10	0.10	-	0.08
NiO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

Все образцы за исключением пробы 692го (бесцветный) являются стеклами синего цвета. За значимые приняты содержания от 0,01%; для значений ниже 1% приводится одна значащая цифра, выше – две, достижимая чувствительность по K₂O около 1%.

В данной работе также описаны предполагаемое местонахождение и назначение найденных остатков, поскольку место изготовления наших образцов известно, то эта информация не представляется интересной, однако можно сравнить оксидный состав, так как смальты были изготовлены приблизительно в одинаковое время и может иметь место схожесть рецепта.

II. Методы и материалы.

2.1. Метод фотоэлектронной спектроскопии

2.1.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Группа методов электронной спектроскопии основана на процессе возбуждения электронной подсистемы твердого тела квантами света (фотоэлектронная) или падающим пучком электронов (Оже). Метод ФЭС основан на явлении фотоэффекта, который впервые наблюдался А. Беккерелем в электролите (в 1839 г.), У. Смитом - в селене (в 1873 г.), а в 1887-1889 гг. подробно изучался Г. Герцем и А. Г. Столетовым. А. Эйнштейн на основе гипотезы М. Планка о квантовой природе света объяснил фотоэффект в 1905 г. и получил за это Нобелевскую премию в 1921 г.

Изначально ФЭС охватывала две сравнительно узкие области энергии, реализуемые в лабораторных условиях: первая область обеспечивается наличием газоразрядных источников ($\hbar\omega \approx 10^{-48}$ эВ), а вторая область связана с широко распространенным источником фотонов – рентгеновскими трубками, использующими рентгеновское излучение. Широкий энергетический промежуток между двумя диапазонами приводит к естественному разделению на ультрафиолетовую фотоэлектронную спектроскопию (УФЭС), которая находит применение при анализе валентных уровней, и на рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), которая исследует как валентную зону, так и остовные (внутренние) уровни атомов твердых тел.

РФЭС позволяет получить количественную информацию об элементном составе приповерхностной области образцов. Обзорный фотоэлектронный спектр представляет собой набор пиков, каждый пик соответствует электронному уровню отдельного элемента.

Форма фотоэлектронного пика и его энергетическое положение характеризует химическое состояние элемента. Так для одного и того же атома, находящегося в различном окружении, энергетическое положение пика будет различным. В случае если в материале присутствует элемент в различном

химическом состоянии, фотоэлектронная линия данного элемента будет содержать несколько компонент, каждая из которых соответствует атомам в различных

2.1.2. Методология

Метод ФЭС является современным методом исследования электронной структуры твердого тела. Он основан на явлении фотоэффекта: электрон в заполненном состоянии возбуждается фотоном и переходит в незаполненное состояние. Когда энергия падающего фотона на поверхность твердого тела $\hbar\omega$ больше работы выхода из твердого тела Φ , некоторые электроны могут покинуть твердое тело и быть зарегистрированы. Схема эксперимента по фотоэлектронной спектроскопии с угловым и спиновым разрешением представлена (рис. 13). Монохроматический пучок фотонов падает на образец, вызывая тем самым эмиссию фотоэлектронов. Энергия фотоэлектрона, вылетевшего под углом Θ , регистрируется энергоанализатором, а проекция спина на выделенную ось - детектором Мотта.

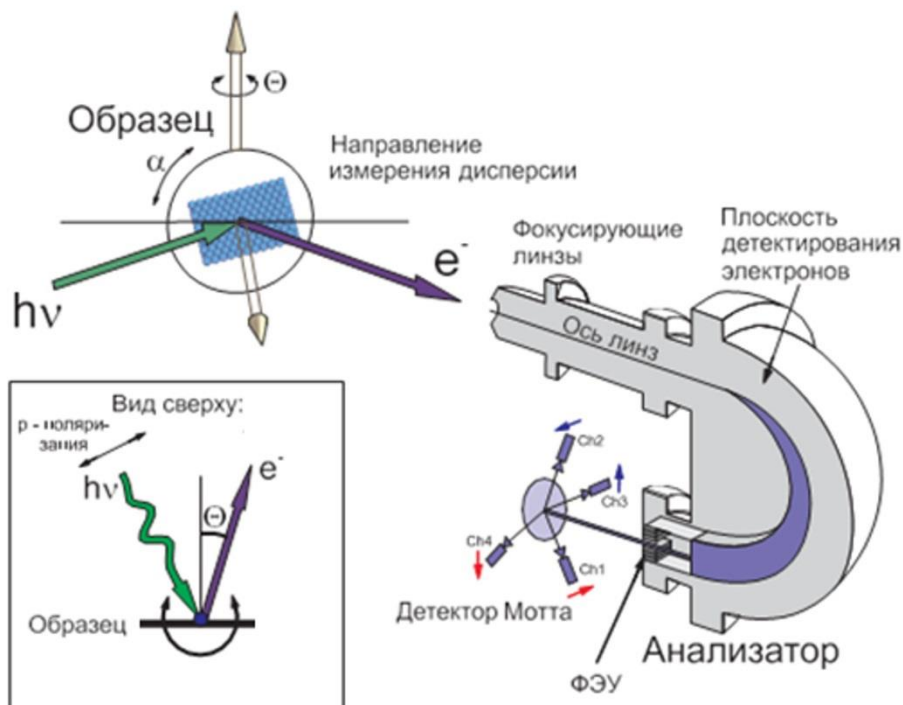


Рис. 13. Схема эксперимента с использованием метода фотоэлектронной спектроскопии с угловым и спиновым разрешением.

В результате поглощения электроном, находящимся внутри твердого тела и имеющим энергию связи $E_{\text{связи}}$, фотона с энергией $\hbar\omega$, электрон выйдет в вакуум с кинетической энергией:

$$E_{\text{кин}} = \hbar\omega - E_{\text{связи}} - \Phi$$

причем $E_{\text{кин}}$ отсчитывается от уровня вакуума, а $E_{\text{связи}}$ отсчитываются от уровня Ферми. Это означает, что без учета эффектов рассеяния электронов и других поправок, энергетическое распределение фотоэлектронов напрямую отражает электронную структуру валентной зоны и основных уровней твердого тела.

Наиболее часто процесс фотоэлектронной эмиссии рассматривается в рамках трехступенчатой модели. В данной модели процесс фотоэлектронной эмиссии разделен на три этапа, которые рассматриваются независимо друг от друга.

На первом этапе происходит возбуждение электронов твердого тела, т.е. электрон внутреннего уровня или валентной зоны поглощает энергию, передаваемую ему фотоном, и переходит в свободное возбужденное состояние выше уровня Ферми (рис. 14).

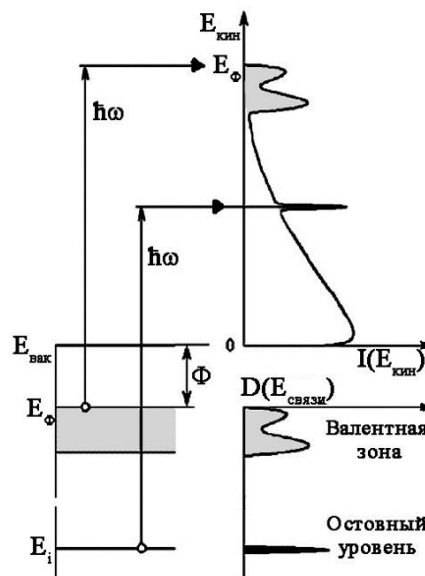


Рис. 14. Энергетическая диаграмма, показывающая формирование фотоэлектронного спектра из спектра возбужденных электронов (без рассеяния) и «хвоста» рассеянных электронов.

Вторым этапом является транспорт возбужденного электрона к поверхности твердого тела. При движении электрона от места возбуждения внутри твердого тела к поверхности он может испытать несколько актов неупругого рассеяния (электрон-электронное рассеяние, электрон-фононное рассеяние и рассеяние электронов с потерями на возбуждение плазменных колебаний в твердом теле). Таким образом, глубина выхода определяется процессом неупругого рассеяния электронов. Число электронов, которые могут без неупругого рассеяния пройти через толщину слоя d и выйти в вакуум, экспоненциально зависит от глубины, с которой выходит фотоэлектрон в вакуум:

$$N = N_0 e^{-\frac{d}{\lambda}}$$

где λ - длина свободного пробега по отношению к неупругому рассеянию, которая соответствует первым нескольким слоям поверхности монокристалла или единицам-десяткам ангстрем. Таким образом, ФЭС является поверхностно-чувствительным методом. [19]

2.1.3. Рабочая установка.

Измерение проводилось на спектрометре Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi в Ресурсном центре «Физические методы исследования поверхности» в НИИФ СПбГУ.

Экспериментальная станция имеет вакуумные системы откачки для возможности проведения исследований в условиях сверхвысокого вакуума (давление не выше, чем $1-2 \cdot 10^{-10}$ мбар). Для исследований поверхности твердого тела на атомарном уровне необходимо, чтобы в течение всего времени экспериментальных измерений ее состав оставался практически неизменным. Это означает, что поток молекул из окружающей газовой среды на поверхность должен быть очень мал. Это позволит непрерывное проведение измерений в течение 1-3 часов с сохранением состава практически всей поверхности исследуемой системы, т.е. за это время адсорбируется на поверхности не более 0,1-0,3 монослоя (при коэффициенте прилипания к поверхности равным 1 и

поверхностной концентрации монослоя $n_0 = 10^{15} \text{ см}^{-2}$). Три высоковакуумные камеры: аналитическая камера, камера подготовки образцов и камера загрузки образцов.

Аналитическая камера снабжена полусферическим энергоанализатором с детектором Мотта для детектирования энергии, угла вылета и проекции спина фотоэлектронов, рентгеновской трубкой (алюминиевый анод, линия Al K_α) и растровым электронным источником для возбуждения электронов из твердого тела, растровой ионной пушкой для ионного профилирования. [20]

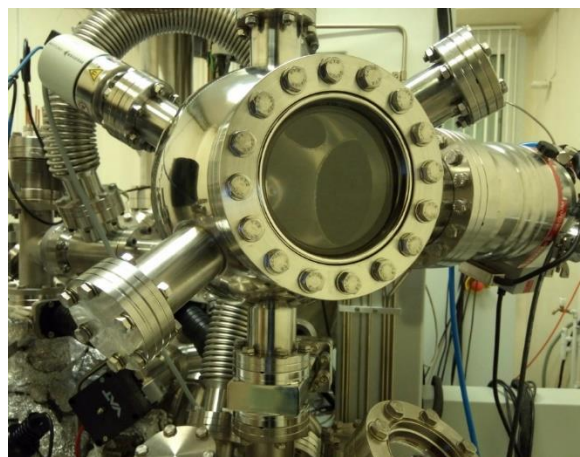


Рис. 15. Комплексный фотоэлектронный и растровый оже-электронный спектрометр Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi.

2.2. Метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии

2.2.1. Рентгенофлуоресцентный анализ

Впервые описание РФА метода количественного анализа было опубликовано в 1928 году учеными Глокером и Шрайбером, а сам рентгенофлуоресцентный прибор был создан только в 1948 году Фридманом и Берксом. Он использовал счетчик Гейгера в качестве детектора и показал достаточную чувствительность к атомным числам ядер элементов. В 1960 годах в РФА спектрометрах начали использовать вакуумную или гелиевую среду для обеспечения возможности определения легких элементов, а также использовать кристаллы фторида лития для дифракции и хромовые и родиевые рентгенофлуоресцентные трубки для возбуждения длинноволнового диапазона. В 1970 годах был изобретён кремниевый литиевый дрейфовый детектор ($\text{Si}(\text{Li})$),

обеспечивающий достаточно высокую чувствительность без необходимости использования кристалла-анализатора, однако, имеющий несколько худшее энергетическое разрешение.

Рентгенофлуоресцентный анализ относят к категории элементных анализов. В область определяемых входят элементы от Be до U включительно. Граница обнаружения зависит от атомной массы элемента, например, для фосфора граница обнаружения составляет 0.01 мас.%, для элементов начала V периода оценивается в 0.0002 мас.%.

Метод характеризуют высокая экспрессность и относительно простая пробоподготовка, нет ограничений по физическим свойствам и химическому составу объекта исследования. Метод может выступать, как неразрушающий, т.е. в процессе анализа с образцом не происходит никаких химических изменений. Пороговую чувствительность во многих случаях ограничивает фон, который создают рассеянные рентгеновские лучи.

2.2.2. Методология

Физическую сущность рентгенофлуоресцентного метода можно объяснить классической моделью взаимодействия фотонного излучения с атомом вещества, схематично изображенной на рис. 16. [21]

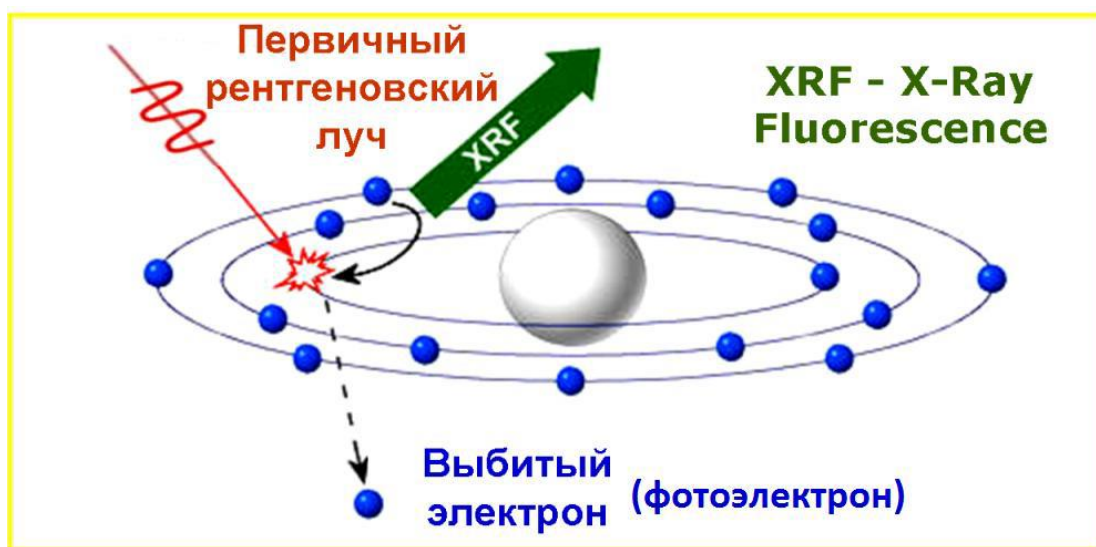


Рис. 16. Схема процесса возникновения вторичного рентгенофлуоресцентного излучения.

Квант электромагнитного излучения испускается при переходе электрона с одной из удаленной от ядра оболочки на более близкую к ядру оболочку, вакантную оболочку (после выбивания электрона первичным рентгеновским квантом высокой энергии). Энергия излученного кванта определяется разностью энергетических уровней, между которыми произошел переход электрона – это называется характеристическим рентгеновским излучением. В результате бомбардировки атомов образца первичными рентгеновскими квантами, исходящими из рентгеновской трубки, выбивается один из электронов атома с одной из ближайших к ядру оболочек - К, L, М и образуется вакансия на соответствующей оболочке, атом переходит в возбужденное состояние, сопровождающееся ионизацией определённого уровня. В возбужденном состоянии атом пребывает крайне малое время (порядка 10^{-7} сек), после чего возвращается в основное состояние. При этом электроны с внешних оболочек либо заполняют образовавшиеся вакантные места, а излишек энергии испускается в виде характеристического рентгеновского излучения, либо энергия передается другому электрону из внешних оболочек, при этом они могут испускаться (Оже-эффект). Каждый атом испускает Оже-электрон с энергией строго определённого значения. Например, железо при облучении рентгеновскими лучами испускает фотоны $K_{\alpha} = 6,4$ кэВ [22]. Далее, соответственно, по энергии квантов судят о химическом состоянии элемента.

Процесс возбуждения рентгеновской флуоресценции носит вероятностный характер, т.е. возникновение разных линий обуславливается вероятностью соответствующих переходов, и этим определяются расположение и интенсивность различных линий спектра. При жестком электромагнитном облучении образца первичный квант E_1 может выбить электрон на К- оболочке с образованием вакансии, которая мгновенно заполняется электроном с L-, М-, и т.д. оболочек, что приводит к появлению вторичного (характеристического) рентгеновского кванта (Рис.16)

В процессе возбуждения электронов и появления вторичного фотонного излучения одновременно участвует огромное число атомов, в то же самое время

происходят различные переходы, но вероятность перехода с ближайшего (L) уровня в несколько раз выше, поэтому излученных квантов E_2 , определяемых переходом L - K, в то же число раз больше, чем для случаев перехода M - K - E_3 . Интенсивность (или «яркость») возникающих при этом линий вторичного рентгеновского спектра различна в той же пропорции. Все линии, образующиеся при заполнении вакансии на K-уровне, относятся к так называемой K-серии, а внутри серии эти линии обозначаются буквами греческого алфавита: α , β , γ ... Переходу L-K отвечает $K\alpha$ -линия, переходу M - K отвечает $K\beta$ -линия и т.д. Аналогично, при образовании вакансии на L-оболочке и дальнейшем ее заполнении образуются линии, называемые L-серией. И здесь также линии обозначаются греческими буквами: α , β , γ . Переход M - L дает $L\alpha$ -линию, переход N - L дает $L\beta$ линию, переход O - L дает $L\gamma$ -линию. По тому же принципу классифицируют и линии: M, N, O и т.д. серий (Рис.9.).

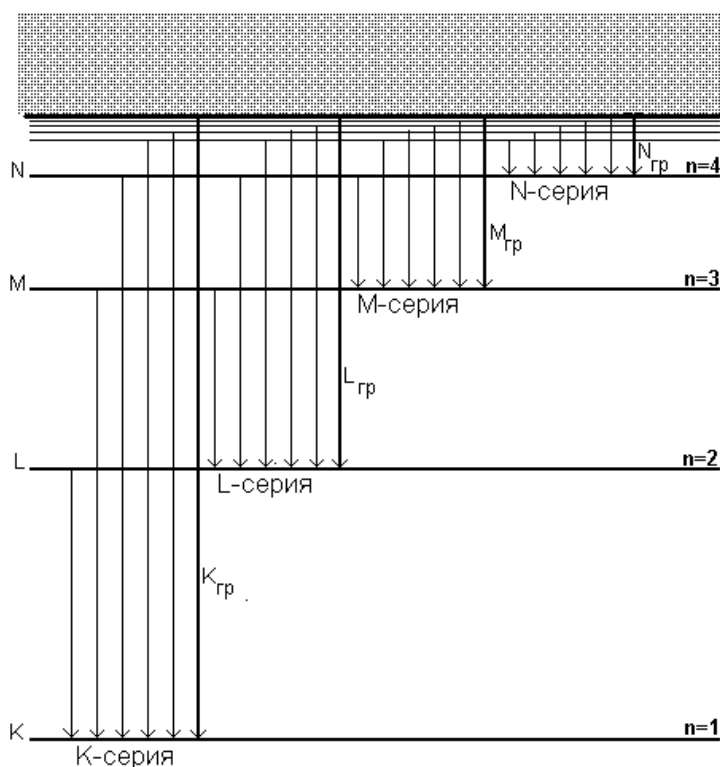


Рис. 17. Схема возможных переходов.

Идентификация состава анализируемого вещества пробы производится по характеристическим спектральным линиям, представленным в справочной

литературе по наиболее вероятным электронным переходам с учетом особенностей строения конкретных атомов.

2.2.3. Рабочая установка

Измерение проводилось на EDX-800HS X-ray fluorescence spectrometer в Ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» в НИИФ СПбГУ.

Спектрометры серии EDX предназначены для быстрого неразрушающего определения качественного и количественного элементного состава твёрдых и жидких образцов, порошков, гранул, пластин, плёнок.

Диапазон определяемых элементов от 6С по 92U. Анализ может проводиться на воздухе или в вакууме (25 Па).



Рис. 18. EDX-800HS X-ray fluorescence spectrometer

Большая кюветная камера предназначена для анализа образцов диаметром до 300 мм и высотой до 150 мм. Программное обеспечение позволяет определять толщину и элементный состав тонких плёнок и покрытий. Метод фоновых фундаментальных параметров позволяет анализировать плёнки органической природы. Программа сопоставления состава использует библиотеки данных и исключает необходимость наличия стандартных образцов для количественного анализа. Присутствует цифровая камера, которая предназначена для наблюдения за анализируемым участком образца в процессе исследования. Использование коллиматоров позволяет проводить анализ микровключений и дефектов в образцах, а также снизить фон при исследовании проб малых размеров.

Рентгеновский генератором является трубка с анодом Rh, воздушное охлаждение напряжение 5 - 50 кВ, ток 1 - 1000 мкА. Облучаемая площадь

диаметром 10 мм. Детекторами являются Si или Li. Устройство для вращения образца и приставка для прецизионной установки образца позволяют регулировать расположение изучаемой площади. [23]

2.3. Описание образцов.

В качестве объекта исследования были взяты образцы, найденные во время экспедиции на фабрику в Усть-Рудице. Образцы неопределенной формы, вся группа синего цвета с зеленоватым оттенком. Изучались поверхности образца, которые покрыты стекломассой.

Помимо смальт, за исследуемый образец было взято «чистое стекло» SiO_2 , чтобы можно было оценить корректность измерений исследуемых смальт путем сравнения полученного состава и теоретического в образце SiO_2 .

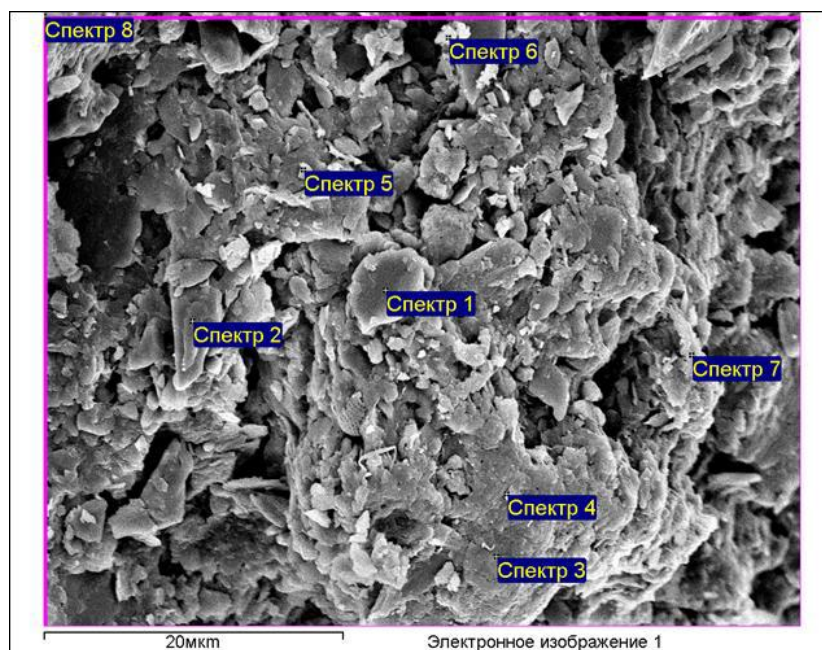


Рис. 19. Поверхность образца №3, не покрытого стекломассой, получена с помощью установки Scientific Escalab 250Xi.

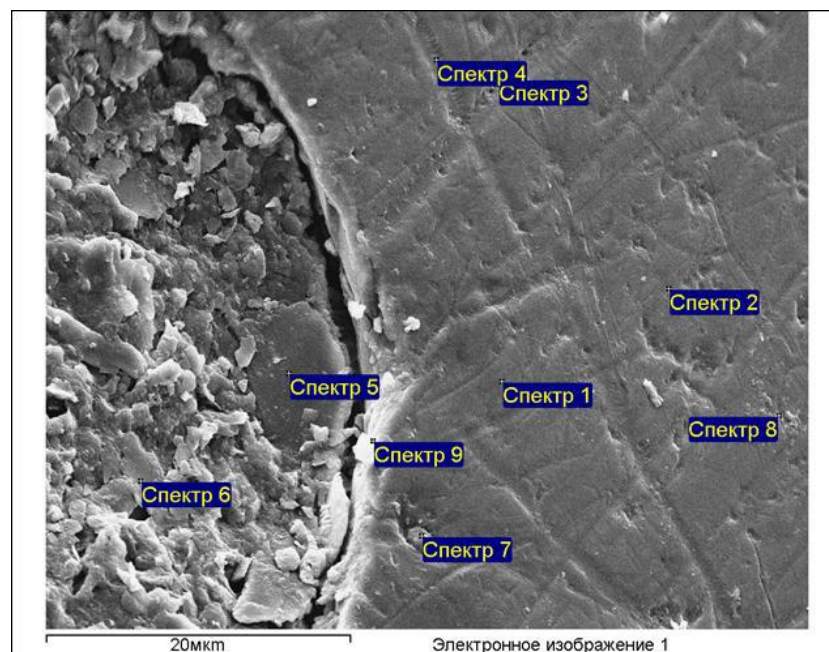


Рис. 20. Поверхность образца №4, содержащая наплыв стеклообразной массы, получена с помощью установки Scientific Escalab 250Xi.

Видна разрушенная структура на рис. 19 и наплыв стеклообразной массы на рис.20. Для поиска наиболее лучшей точки снимались несколько общих спектров, и на основе наилучшего совпадения пика С (поскольку эти «загрязнения» присутствуют всегда, можно на них ориентироваться) проводилось еще одно более подробное измерение. Образцы № 10 и 11 прошли пробоподготовку: были очищены и растерты в порошок.

Данные свидетельствуют о довольно большом разбросе результатов количественного состава для разных точек поверхности. Причина в том, что РФА и РФЭС является локальным методом анализа. Он позволяет отслеживать неоднородность образцов и рассматривать влияние различных условий на формирование стекла. Поэтому помимо анализа с разных точек поверхности, выбирают те участки поверхности, которые имеют наибольшее сходство по структуре образца и проводят анализ по этим участкам.

III. Обсуждение результатов.

3.1. Результаты, полученные с помощью РФЭС

РФЭС позволяет получить количественную информацию об элементном составе приповерхностной области образцов. Обзорный фотоэлектронный спектр представляет собой набор пиков, каждый пик соответствует электронному уровню отдельного элемента. В качестве примера, на рис. 21 приведен фотоэлектронный спектр для образца №3. На спектре видны пики основных уровней этих элементов. В табл. 4 приведены значения содержания элементов в образце, рассчитанные по спектру (рис 21).

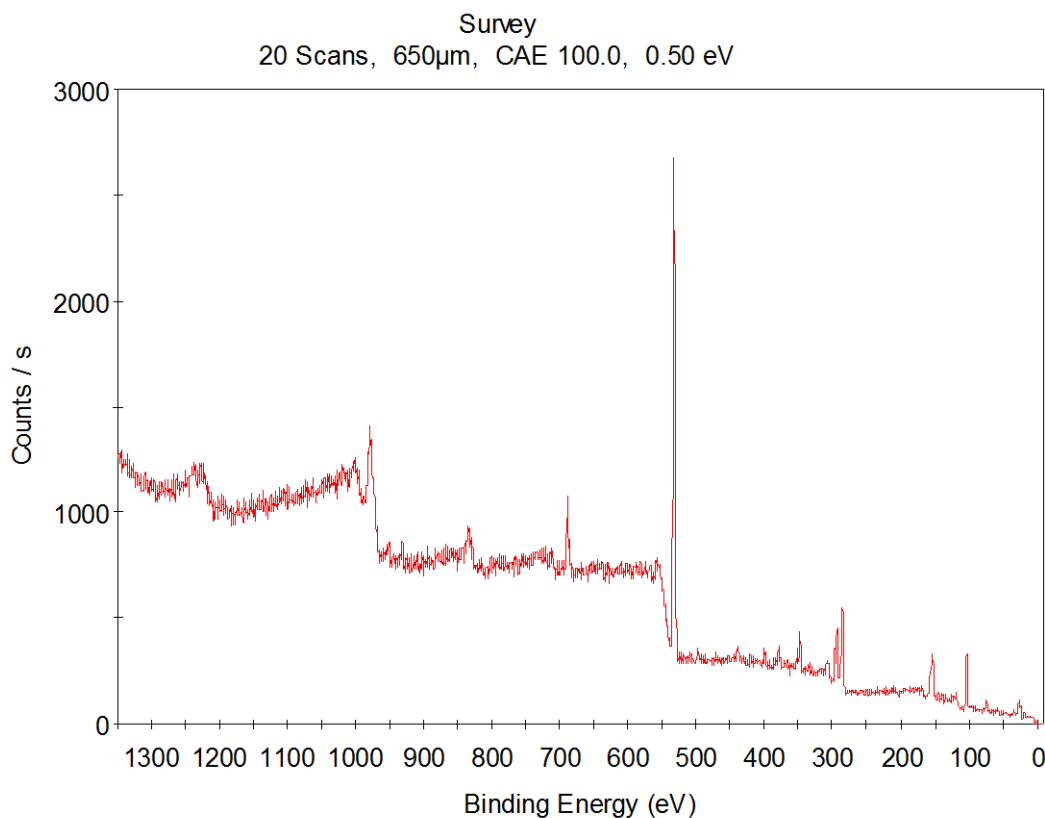


Рис. 21. Общий РФЭС-спектр образца №3

Форма фотоэлектронного пика и его энергетическое положение характеризует химическое состояние элемента. Так для одного и того же атома, находящегося в различном окружении, энергетическое положение пика будет различным.

Табл. 4. Результат расшифровки РФЭС-спектра образца №3, полученный программой

Name	Peak BE	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %
C1s	284.80	1.36	8417.97	59.39
O1s	531.83	2.28	9100.11	24.74
Si2p	102.78	1.92	657.48	4.85
F1s	684.37	1.91	1685.45	3.48
Al2p	74.28	1.71	188.19	2.21
Ca2p	347.42	1.63	1686.67	2.04
B1s	190.57	2.73	94.95	1.72
Na1s	1071.31	2.21	559.78	0.62
K2p	293.16	1.34	250.09	0.38
Cl2p	198.12	1.30	121.87	0.30
Pb4f	138.72	1.43	1300.08	0.26

В случае если в материале присутствует элемент в различном химическом состоянии, фотоэлектронная линия данного элемента будет содержать несколько компонент, каждая из которых соответствует атомам в различных химических состояниях. На рис. 22 приведен спектр углерода и калия

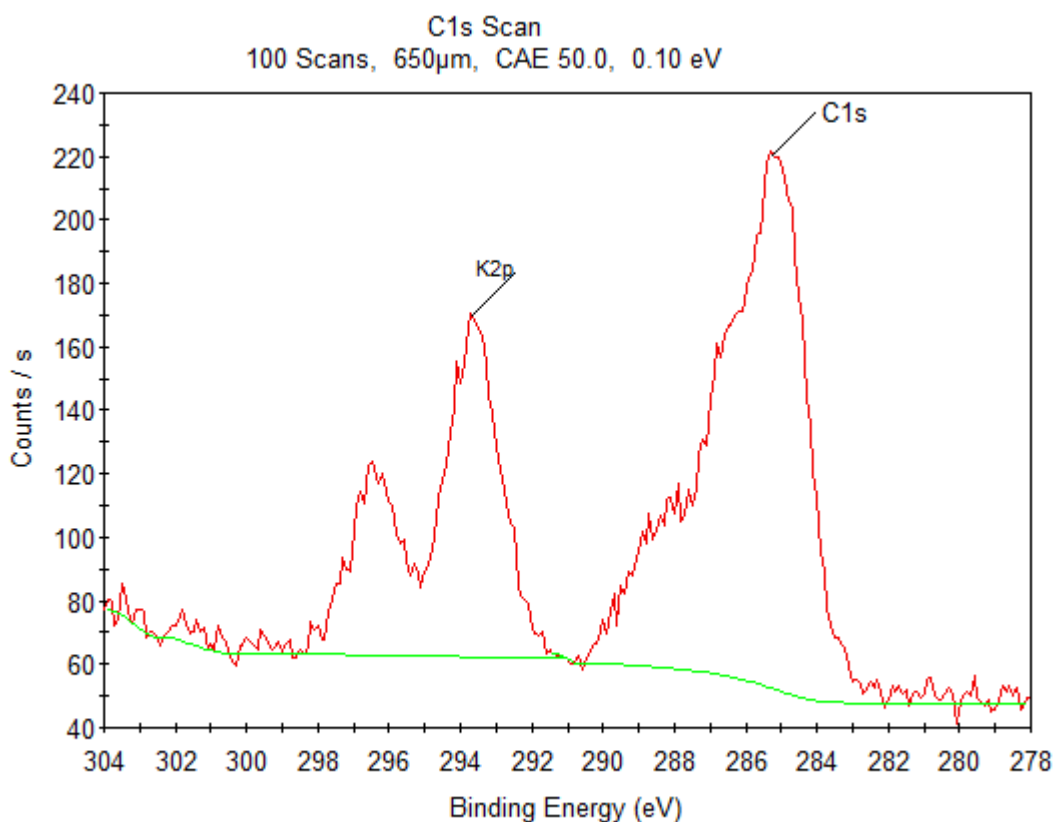


Рис. 22. Подробный РФЭС-спектр углерода и калия, образец №3

Спектр углерода можно разложить на 3 компоненты, каждая из которых отвечает за различные химические связи атомов углерода. Спектр калия можно разложить на две компоненты. По соотношению интенсивностей этих компонент можно судить о количественном соотношении различных химических состояний одного и того же элемента.

Спектр уровня K2p калия, полученный для образца №3, дает основания предполагать, что при использованном способе получения образца атомы кислорода имеют в ближайшем окружении один или более атома калия. Что позже подтвердилось при получении оксидного состава этого образца. Неточность возникает из-за возможных «слитых» пиков.

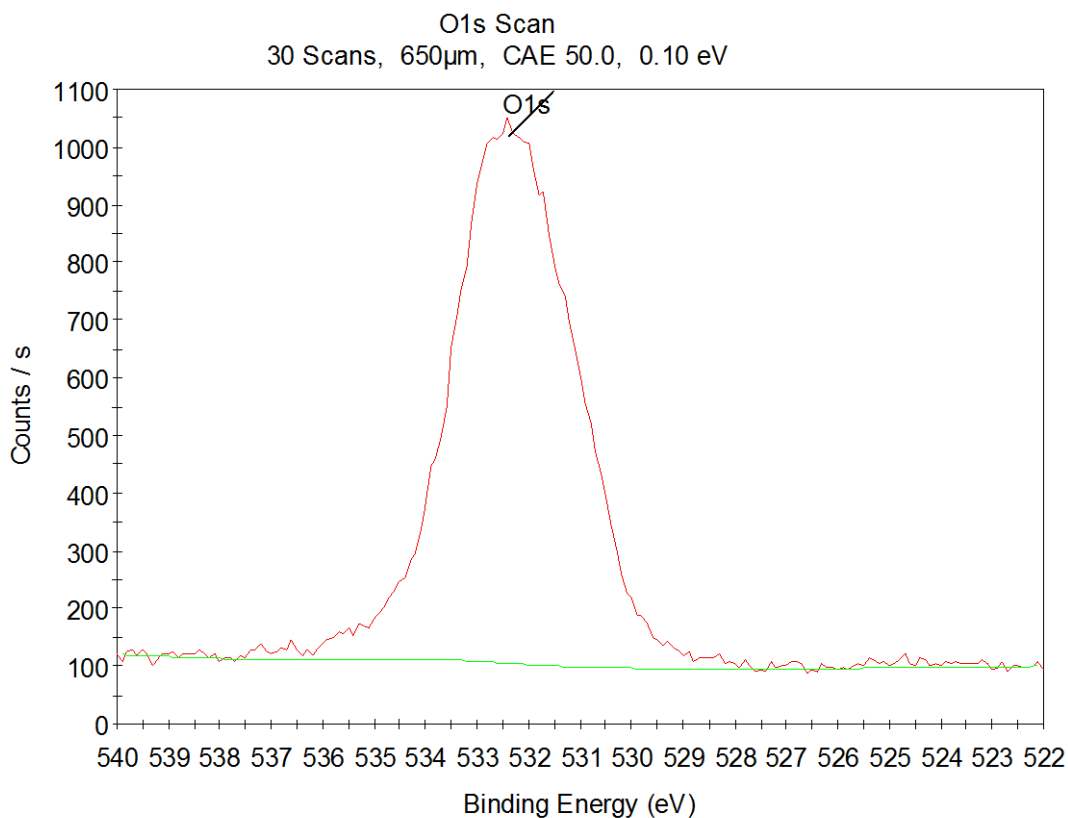


Рис. 23. Подробный РФЭС-спектр кислорода, образец №3

Кислород имеет максимальную площадь спектра, что показывает преобладание его процентного содержания над другими элементами, так как преобладает количество атомов, вызывающих этот сигнал. Также скорее всего внутри наложались несколько пиков, так как кислород присутствует в нескольких химических связях и ожидалось бы присутствие дуплета/триплета.

Таким методом расшифровки спектров посредством специальной программы были получены следующие данные, представленные в табл. 5.

Табл. 5. Результаты исследования образцов методом РФЭС, атомные проценты.

№	O1s	C1s	Si2p	Al2p	F1s	K2p	B1s	Ca2p	Na1s	Cl2p	Pb4f
3	45.1	23.28	12.62	6.66	4.04	2.86	2.65	1.92	0.71	0.08	0.07
4	39.71	40.06	12.08	2.32	0.87	1.51	0	1.08	1.77	0.58	0
4	66.26	0	20.16	3.87	1.46	2.52	0	1.81	2.95	0.97	0
5	24.74	59.39	4.85	2.21	3.48	0.38	1.72	2.04	0.62	0.3	0.26
6_1	33.99	49.93	9.03	2.1	1.29	0.78	0	1.5	1.02	0.21	0.15
6_1	67.88	0	18.04	4.19	2.57	1.56	0	3	2.03	0.42	0.31
6_2	50.17	26.77	14.79	4.3	1.25	0.85	0	1.1	0.5	0.09	0.19
6_2	68.51	0	20.19	5.87	1.71	1.16	0	1.5	0.69	0.12	0.26
7	38.59	43.31	11.03	3.25	1.45	0.48	0	1.4	0.36	0.11	0.04
7	68.06	0	19.45	5.73	2.56	0.84	0	2.46	0.64	0.19	0.07
8	22.32	67.19	4.7	1.54	1.24	0.3	0	1.94	0.53	0.17	0.07
8	68.04	0	14.32	4.69	3.78	0.91	0	5.9	1.62	0.51	0.22
9	48.64	24.16	13.44	6.6	2.66	0.96	1.7	1.19	0.36	0.14	0.14
10	63.36	0	24.59	0	0	10.64	0	0	0	0	1.41
10	65.48	0	21.56	0	0	11.45	0	0	0	0	1.51
10	65.33	0	22.45	0	0	10.83	0	0	0	0	1.4
10	55.14	15.36	18.5	0	0	9.63	0	0	0	0	1.36
11	44.33	33.22	14.16	0	0	7.61	0	0	0	0	0.67
11	43.08	24.73	15.45	0	5.97	10.77	0	0	0	0	0
11	43.17	29.16	16.34	0	0	10.68	0	0	0	0	0.65
11	42.59	33.57	16.14	0	0	7.01	0	0	0	0	0.68
0	68.07	0	31.93	0	0	0	0	0	0	0	0
0	61.01	10.36	28.62	0	0	0	0	0	0	0	0

Для некоторых точек были проведены измерения спектров с исключением углерода, чтобы получить более точное процентное содержание состава образца без учета загрязнения поверхности.

Содержание кремния в образцах варьируется от 5% до 31%. Наблюдается наличие алюминия в образцах с 3 по 9, особенно термостойки образцы № 3 и № 9. Это объясняется тем, что при введении Al_2O_3 в состав стекла повышается химическая стойкость и понижается коэффициент теплового расширения, что повышает термостойкость, так как при изменении температуры окружающей среды в помещенном в нее стекле возникают напряжения, под действием которых стекло может разрушиться, а основной причиной возникновения

напряжения в стекле является неравномерное изменение размеров и объема отдельных участков нагревающегося или охлаждающегося стекла. [24]

Образцы № 10 и № 11 содержат более высокое, по сравнению с другими, количество калия и свинца, что позволяет предположить их отношение к группе калийно-свинцовых стекол. [26]

Результат «чистого» стекла, образца №0, совпадает с предполагаем, но имеется загрязнение поверхности в виде 10%. Значение совпадает с теоретическим около 90%.

3.2. Результаты, полученные с помощью РФА

Рентгеновские лучи представляют собой электромагнитное излучение, занимающее широкий диапазон длин волн, от нескольких сотых долей ангстрема до сотен ангстрема.

Рассмотрим в качестве примера спектр излучения рис. 24, возникающий при ионизации соответствующих оболочек атомов в образце № 3.

Электроны, входящие в атом, имеют различные энергии связи, определяемые квантовыми числами n , l и s . В основном энергия определена главным квантовым числом n . В состоянии с $n=1$ находятся два электрона, образующие К-оболочку, семь электронов с $n=2$ образуют L-оболочку. Электроны, для которых $n=3$, входят в состав М-оболочки и т.д. Вакансия на К-оболочке может быть заполнена, во-первых, переходами из L-оболочки. Восемь электронов, входящие в эту оболочку, в свою очередь, подразделяются по величине связи на три подгруппы, образующие L_I , L_{II} и L_{III} подоболочки. Переход $L_I - K$ запрещен правилами отбора. Два других перехода разрешены и приводят к возникновению $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$. Переход с М-оболочки на вакантное место в К-оболочке значительно менее вероятны и поэтому соответствующие им линии слабы. Наиболее интенсивная из этих линий возникает при переходе $M_{III} - K$ и называется $K_{\beta 1}$.

На спектре мы видим соответствующие линии с названиями [Химический элемент] [Название линии перехода]. Например, CuKa – линия перехода K_{α} для калия или PbLg2 – линия перехода $L_{\gamma 2}$ для палладия.

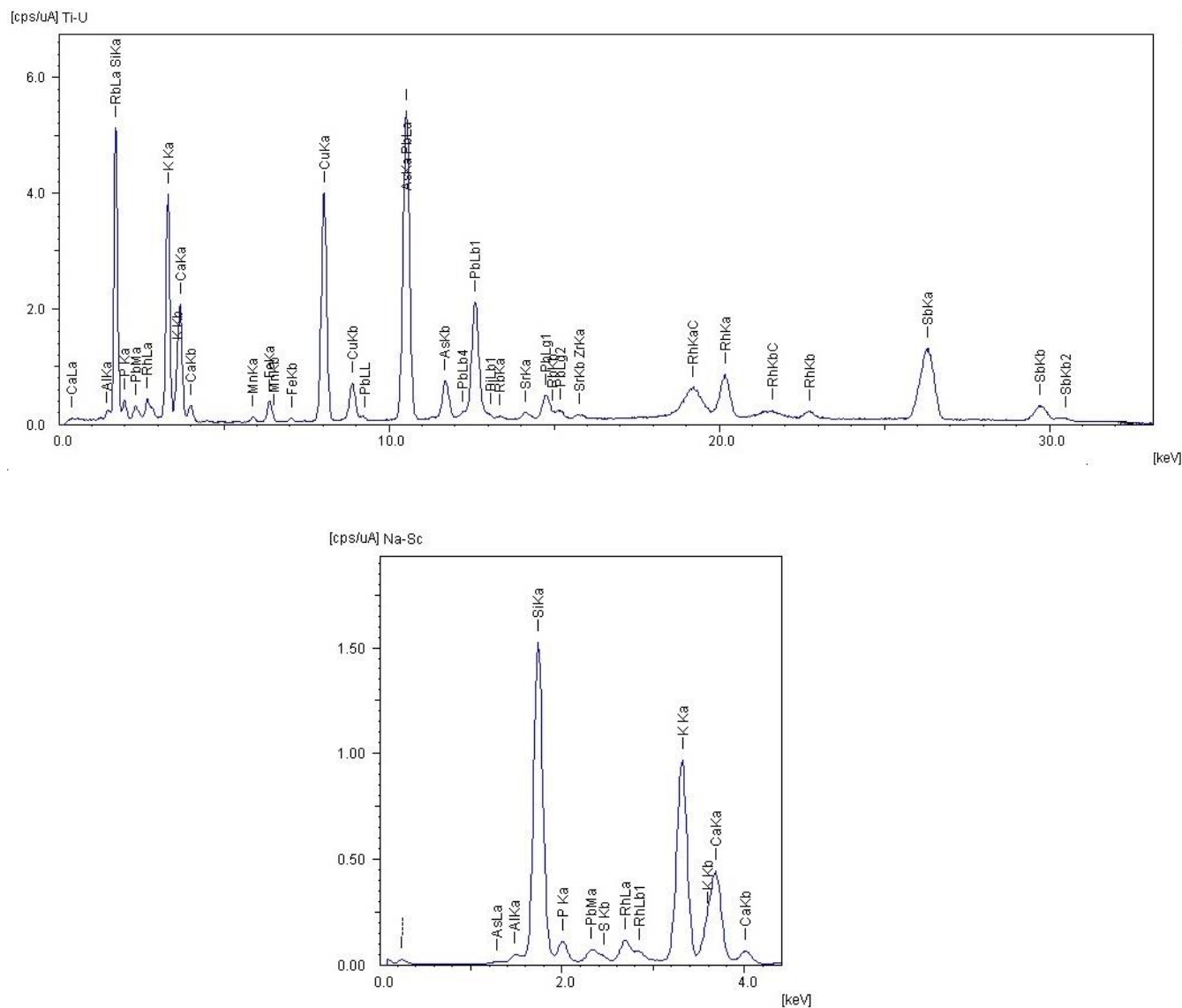


Рис. 24. РФА-спектр образца №3

Отдельно измеряются элементы от Na до Sc и от Ti до U, так как первая группа соответствует более легким элементам, и эта спектра часть снимается более подробно.

Табл. 6. Результат расшифровки РФА-спектра образца №3, полученный программой, весовые проценты

Measurement Condition							
Instrument: 800HS2		Atmosphere: Vac.		Collimator: 10 (mm)		Sample Cup: Polypropylene	
Analyte	TG kV	uA	FI	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time (sec)	DT (%)
Ti-U	Rh 50	29-Auto	----	0 - 40	0.00-40.00	Live- 100	41
Na-Sc	Rh 15	248-Auto	----	0 - 20	0.00- 4.40	Live- 100	39

Quantitative Result					
Analyte	Result	[3-sigma]	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)
K ₂ O	51.052 %	[0.280]	Quan-FP	K Ka	12.5286
SiO ₂	30.826 %	[0.139]	Quan-FP	SiKa	17.7761
CaO	6.796 %	[0.063]	Quan-FP	CaKa	5.5341
Al ₂ O ₃	4.528 %	[0.210]	Quan-FP	AlKa	0.4217
P ₂ O ₅	2.543 %	[0.055]	Quan-FP	P Ka	1.1255
Sb ₂ O ₃	1.152 %	[0.014]	Quan-FP	SbKa	25.2295
CuO	1.089 %	[0.010]	Quan-FP	CuKa	38.2325
As ₂ O ₃	0.738 %	[0.017]	Quan-FP	AsKb	7.5901
PbO	0.679 %	[0.008]	Quan-FP	PbLb1	25.0771
Fe ₂ O ₃	0.441 %	[0.016]	Quan-FP	FeKa	2.9523
MnO	0.125 %	[0.011]	Quan-FP	MnKa	0.7272
SrO	0.018 %	[0.001]	Quan-FP	SrKa	1.4427
ZrO ₂	0.008 %	[0.001]	Quan-FP	ZrKa	0.6749
Rb ₂ O	0.005 %	[0.001]	Quan-FP	RbKa	0.4171

Таким образом, расшифровка спектров посредством специальной программы были получены следующие данные, представленные в табл. 7.

Табл. 7. Результаты исследования образцов методом РФА, весовые проценты.

№	3	4	5	6	7	8	9	10	11	0
SiO ₂	30.826	44.323	29.355	30.511	32.893	31.705	34.544	32.919	30.819	90.465
K ₂ O	51.052	5.600	46.369	51.915	44.836	41.562	34.416	46.149	52.086	0.356
CaO	6.796	3.640	6.193	7.443	5.590	6.006	4.081	0	1.227	0
Al ₂ O ₃	4.528	10.687	6.720	3.211	8.867	16.468	17.449	2.317	3.015	5.069
P ₂ O ₅	2.543	0	3.661	3.300	2.594	0	2.005	0	0	0
Sb ₂ O ₃	1.152	0	1.963	0.525	1.075	0.460	1.186	0	0.259	0
CuO	1.089	0	1.298	0.907	0.998	1.059	0.781	0	0.080	0.011
As ₂ O ₃	0.738	0	1.371	0.957	0.893	1.114	0.852	0	0.320	0
PbO	0.679	0.049	1.801	0.595	0.767	0.881	0.768	17.431	8.987	0
Fe ₂ O ₃	0.441	0.704	0.985	0.33	0.830	0.617	3.386	0.675	0.647	0.105
MnO	0.125	0	0.153	0.131	0.166	0	0.109	0.379	2.457	0
SrO	0.018	0.183	0.027	0.019	0.015	0	0.018	0	0.031	0
ZrO ₂	0.008	0.022	0	0.009	0.01	0	0.016	0.060	0.038	0
Rb ₂ O	0.005	0	0	0.006	0	0	0.006	0	0	0
Na ₂ O	0	34.312	0	0	0	0	0	0	0	0
TiO ₂	0	0.470	0.104	0	0.371	0	0.382	0	0	0
SO ₃	0	0.009	0	0.093	0	0.127	0	0	0	0.040

ZnO	0	0	0	0.048	0.020	0	0	0	0	0.010
Co ₂ O ₃	0	0	0	0	0.042	0	0	0	0.035	0
V ₂ O ₅	0	0	0	0	0.032	0	0	0	0	0
PdO	0	0	0	0	0	0	0	0.070	0	0
MgO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.944

Спектр образца чистого стекла SiO₂ показывает, что образец на 90% является SiO₂, а на остальные 10% являются K₂O, Al₂O₃, CuO, Fe₂O₃, SO₃, ZnO, MgO. Примесные элементы могли осесть в воздухе или в следствие контакта с остальными образцами, также возможна ошибочная интерпретация программой спектра, как, например, присутствие SO₃ или ZnO в образце, так как их содержание меньше 0,05%. Однако, мы можем судить о хорошем совпадении полученных результатов по анализу спектра «чистого» стекла с точностью около 90%.

3.3. Кластерный анализ.

Кластерный анализ — многомерная статистическая процедура, выполняющая сбор данных, содержащих информацию о выборке объектов, и затем упорядочивающая объекты в сравнительно однородные группы [26]. Задача кластеризации относится к статистической обработке, а также к широкому классу задач обучения без учителя.

Был разработан код в программе R-console на языке R с целью сгруппировать исследуемые образцы для поиска схожего элементного состава между ними.

3.3.1. Метод Уорда.

Была построена дендрограмма (рис. 25) на основе оксидов с помощью Метод Уорда (ward) в программе R-console. В методе Уорда в качестве расстояния между кластерами берётся прирост суммы квадратов расстояний объектов до центров кластеров, получаемый в результате их объединения. В отличие от других методов кластерного анализа, для оценки расстояний между кластерами здесь используются методы дисперсионного анализа. На каждом шаге алгоритма объединяются такие два кластера, которые приводят к

минимальному увеличению целевой функции, то есть внутригрупповой суммы квадратов. Этот метод направлен на объединение близко расположенных кластеров.

Сначала в обоих кластерах для всех имеющихся наблюдений производится расчёт средних значений отдельных переменных. Затем вычисляются квадраты евклидовых расстояний от отдельных наблюдений каждого кластера до этого кластерного среднего значения. Эти дистанции суммируются. Потом в один новый кластер объединяются те кластера, при объединении которых получается наименьший прирост общей суммы дистанций. Так как некоторые из предлагаемых методов имеют явные недостатки (Близлежащий сосед, Дальний сосед), а другие очень мало наглядны и плохо поддаются последующему анализу, рекомендуется применять устанавливаемый по умолчанию и наиболее понятный метод *Between-groups linkage* (Связь между группами). [27]

Красным цветом на графике печатаются *p-values*, связанные с устойчивостью кластеров в процессе репликации исходных данных. Значения, близкие к 100, считаются «хорошими».

Листинг 1. R-код для построения дендрограммы методом Уорда.

```
➤ library(pvclust)
➤ glass.dist <- daisy(glass[,1:22])
➤ glass.h <- hclust(glass.dist, method="ward")
➤ glass.pv <- pvclust(t(glass[,1:22]),method.dist="manhattan",
  method.hclust="ward.D2", nboot=100)
➤ plot(glass.pv, print.num=FALSE)
```

К сожалению, для хорошей группировки образцов, такое количество данных оказалось недостаточным, однако мы можем судить о сильном совпадении определенных образцов. На самом низшем уровне объединяются образец № 8 и № 9, что показывает их схожую природу. Мы можем предположить, что они были сварены в одной партии, либо являлись частью одной смальты. Схожую ситуацию имеют образцы № 3 и № 6, но даже с лучшим показателем. Следующим этапом идет объединения пар образцов № 3,6 и № 5,7.

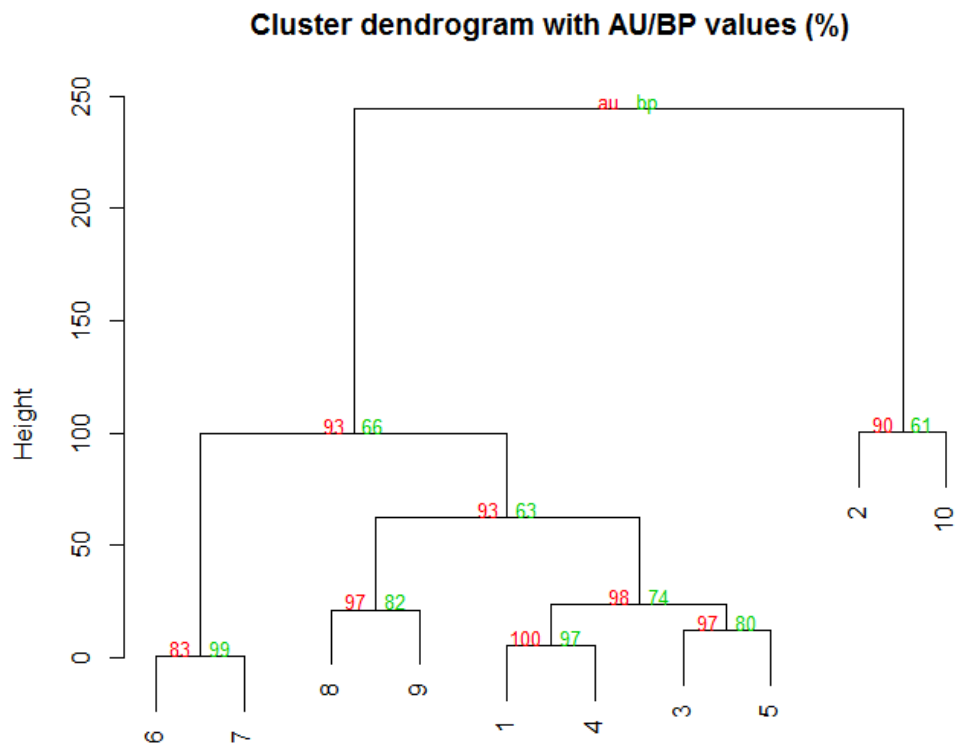


Рис. 25. Дендрограмма на основе метода Уорда

Остановимся на шаге в районе 150 по оси height, так как дальше нет смысла объединять оставшиеся группы.

Данным методом были построены следующие группы:

- 8,6 образцы принадлежат 1ой группе;
- 3,5,6,7,10,11 образцы принадлежат 2ой группе;
- 4 и 0 образец принадлежат 3ей группе;

3.3.2. Фьюззи-метод.

Кроме иерархического кластерного метода был рассмотрен fuzzy-метод. Идея которого состоит в том, что каждый объект может принадлежать к нескольким кластерам сразу, но с разной «силой». [27]

Листинг 2. R-код для построения таблицы Фьюззи-методом.

- ```
➤ iris.f <- fanny(glass[,1:22], 4)
➤ head(data.frame(sp=glass[,23], glass.f$membership))
```

Табл. 8. Результат фьюззи-метода

| sp     | X1       | X2       | X3       |
|--------|----------|----------|----------|
| 1 [3]  | 0.872951 | 0.101126 | 0.025923 |
| 2 [4]  | 0.293759 | 0.380293 | 0.325949 |
| 3 [5]  | 0.796186 | 0.169175 | 0.034640 |
| 4 [6]  | 0.849496 | 0.118099 | 0.032406 |
| 5 [7]  | 0.677914 | 0.275175 | 0.046911 |
| 6 [8]  | 0.037549 | 0.951748 | 0.010702 |
| 7 [9]  | 0.036851 | 0.952677 | 0.010472 |
| 8 [10] | 0.578137 | 0.320146 | 0.101747 |
| 9 [11] | 0.731185 | 0.208269 | 0.060554 |
| 10 [0] | 0.009768 | 0.011262 | 0.978970 |

Для каждой строчки указан «membership» или показатель «силы», с которой данный элемент «притягивается» к каждому из трёх кластеров. Недостатком этого метода является необходимость заранее указывать количество получающихся кластеров. В данном случае количество кластеров было выбрано равным 3, так как наиболее разумным представляется выбрать схожее количество групп для сравнения результатов.

Данным методом были построены следующие группы:

- 3, 5, 6, 7, 10, 11 образцы принадлежат 1ой группе;
- 4,8,9 образцы принадлежат 2ой группе;
- 0 образец принадлежит 3ей группе;

В табл. 8 видно, что образец №4 также «сильно» притягивается к 3ей группе (образец №0), как и ко 2ой группе (образцы № 8 и № 9), что показывает совпадение результата с предыдущим методом.

### 3.4. Сравнение результатов, полученных методами РФА и РФЭС.

Для сравнения полученных результатов методам РФА и РФЭС необходимо было привести данные к одинаковым единицам измерения (атомным процентам).

В обоих методах результат измерения чистого стекла совпал с теоретическим с точностью около 90%.

Перевод был осуществлен по следующей схеме: сначала атомные проценты каждого элемента умножались на относительную атомную массу соответствующего элемента. Получили несколько произведений. Эти произведения просуммировали, получили сумму. Затем каждое произведение разделили на сумму, и результат умножили на 100. Таким образом получили массовые проценты

Поскольку метод РФА не видел наличие С, для сравнения брались данные полученные методом РФЭС с исключением С, для более лучшего совпадения процентов.

Для метода РФА брались данные в виде элементного анализа, однако там не виден О, в связи с тем, что установка определяет элементы тяжелее Na, что сильно увеличивает предположительное процентное содержание других элементов. Это видно на результатах измерения «чистого» стекла, где процентное содержание Si достигает 95%.

Табл. 9. Сравнение совпадающих элементов в методах РФА и РФЭС, атомные проценты.

|     | рфа    | рфэс  | рфа    | рфэс  | рфа    | рфэс | рфа    | рфэс  | рфа    | рфэс |
|-----|--------|-------|--------|-------|--------|------|--------|-------|--------|------|
| №   | Si     | Si    | K      | K     | Al     | Al   | Pb     | Pb    | Na     | Na   |
| 3   | 44.237 | 17.62 | 26.244 | 5.56  | 3.158  | 8.93 | 2.454  | 0.72  | 0      | 0.81 |
| 4   | 57.401 | 27.15 | 3.268  | 4.72  | 6.597  | 5.01 | 0.255  | 0     | 19.248 | 3.25 |
| 5   | 39.488 | 8.04  | 21.827 | 0.88  | 4.488  | 3.52 | 6.988  | 3.18  | 0      | 0.84 |
| 6_1 | 43.429 | 23.5  | 26.909 | 2.83  | 2.208  | 5.24 | 2.127  | 2.98  | 0      | 2.16 |
| 6_2 | 43.429 | 27.05 | 26.909 | 2.16  | 2.208  | 7.55 | 2.127  | 2.57  | 0      | 0.76 |
| 7   | 45.881 | 26.01 | 22.645 | 1.56  | 5.997  | 7.36 | 2.786  | 0.69  | 0      | 0.7  |
| 8   | 44.137 | 18.27 | 21.077 | 1.62  | 11.072 | 5.75 | 3.297  | 2.07  | 0      | 1.69 |
| 9   | 46.684 | 19.68 | 17.131 | 1.96  | 11.494 | 9.28 | 2.863  | 1.51  | 0      | 0.43 |
| 10  | 32.378 | 28.63 | 17.084 | 17.24 | 1.159  | 0    | 48.303 | 12.11 | 0      | 0    |
| 10  | 32.378 | 25.09 | 17.084 | 18.55 | 1.159  | 0    | 48.303 | 12.96 | 0      | 0    |
| 10  | 32.378 | 26.39 | 17.084 | 17.72 | 1.159  | 0    | 48.303 | 12.14 | 0      | 0    |
| 11  | 37.183 | 19.95 | 24.24  | 19.36 | 1.813  | 0    | 29.876 | 0     | 0      | 0    |
| 11  | 37.183 | 23.21 | 24.24  | 14.03 | 1.813  | 0    | 29.876 | 7.21  | 0      | 0    |
| 0   | 95.279 | 45.16 | 0.168  | 0     | 2.249  | 0    | 0      | 0     | 0      | 0    |

Сильное отличие значений можно объяснить тем, что методы являются локальными, и были измерены разные точки на образцах.

Сравнение результатов Si в чистом стекле показывает, что существует сильная погрешность для такого сравнения, так как методы видят разные элементы, например, методом РФА не был обнаружен О в элементном составе (в оксидном присутствует), и пересчет в проценты не дает хорошего показателя.

Также остается большая вероятность недоучтенного углерода, так как углерод является самым легким элементом в диапазоне определяемых методом РФЭС, он является самым трудно детектируемым и вероятность правильности определения его количества крайне мала. Углерод может входить в состав карбонатов, но методы высокотемпературной обработки сопровождаются удалением карбонатного углерода в виде  $\text{CO}_2$ . Может быть углерод органического или остаточного происхождения – сажа, образовавшаяся в материале после пожаров, а они бывали в этих краях неоднократно и имели, как природное, так и антропогенное происхождение.

Помимо этого, стоит иметь в виду, что многие варки стекол на фабрике Усть-Рудица носили экспериментальный характер, поэтому стекла могли быть «недоваренными», то есть смесь может быть неоднородной, а некоторые соли могли не до конца разложиться на соответствующие оксиды металла и неметалла. Также многокомпонентность исследуемых образцов, неизвестность их химического состава, отсутствие стандартных образцов способствуют снижению вероятности правильного определения.

### **3.5. Обсуждение полученных результатов.**

Сравнение с результатами, полученными в статье «Стекловедение в средние века на Ладогe» [18], показало, что присутствуют все элементы из табл.3 кроме Ni. Это показывает, что точно все найденные образцы относятся к сваренным в средние века Ломоносовым стёклам.

В основе всех стекол лежит диоксид кремния, полученный предположительно из кварцевого песка, который является продуктом разрушения горных пород и состоит из зёрен кварца и примесей (глина, полевошпатовые породы, уголь, соединения железа и др.). В стеклообразующей

массе, в качестве модифицирующих сетку оксидов, присутствуют оксид калия, основными источниками которого служат поташ и сульфат калия, и оксид кальция, который занимает пятое место по распространенности в природе.

В качестве промежуточных оксидов были добавлены оксид свинца и оксид алюминия. Оксид свинца повышает плотность изделия и добавляет блеск, а оксид алюминия повышает химическую стойкость (рис. 27). Оксид алюминия также может выступать в качестве флюсовой компоненты, которая ускоряет реакции при плавлении.

Диоксид титана, присутствующий в образцах №4,5,7,9, имеет другое название «титановые белила». Он применялся с целью получить более приятный цвет за счет смешения с белым.

Окрашивались стекла в синий цвет предположительно медью, кроме образца № 4 и № 10 в составе которых обнаружено железо вместе меди, также использующееся для получения синего цвета. Зеленоватый оттенок был получен в результате варьирования количества оксида меди и добавления оксида марганца.

В средние века почти всегда для получения синего цвета использовалась кобальтовая руда, богатая мышьяком и никелем, на измерениях же были выявлены остатки кобальта только в образцах № 7 и № 11, однако его небольшое присутствие его примесных элементов (мышьяк) есть почти во всех образцах кроме № 4 и № 10. К тому же в записях лабораторного журнала Ломоносова упоминается «Мышьяковистый кобальт». Согласно исследованию «Характеризация распада стеклообразных пигментов» [15], написанному 2004 года учеными Ц. Альтавила и Е. Цилиберто, об изменениях, происходящих в верхнем слое стекла при старении, в синих стеклах происходит потеря «цвета» в виде снижения интенсивности сигнала кобальта и видимым выцветанием, которая, вероятно, связана с явлениями ионной взаимной диффузии с участием положительных ионов, присутствующих в стеклянной сети. Следовательно, изначально кобальт присутствовал в некоторых стеклах (за исключением № 4 и № 10) в небольшом количестве, но из-за разрушений верхнего слоя произошла

потеря значительная потеря интенсивности сигнала кобальта и программа не смогла распознать его из-за наложения с сигналом железа (рис. 26).

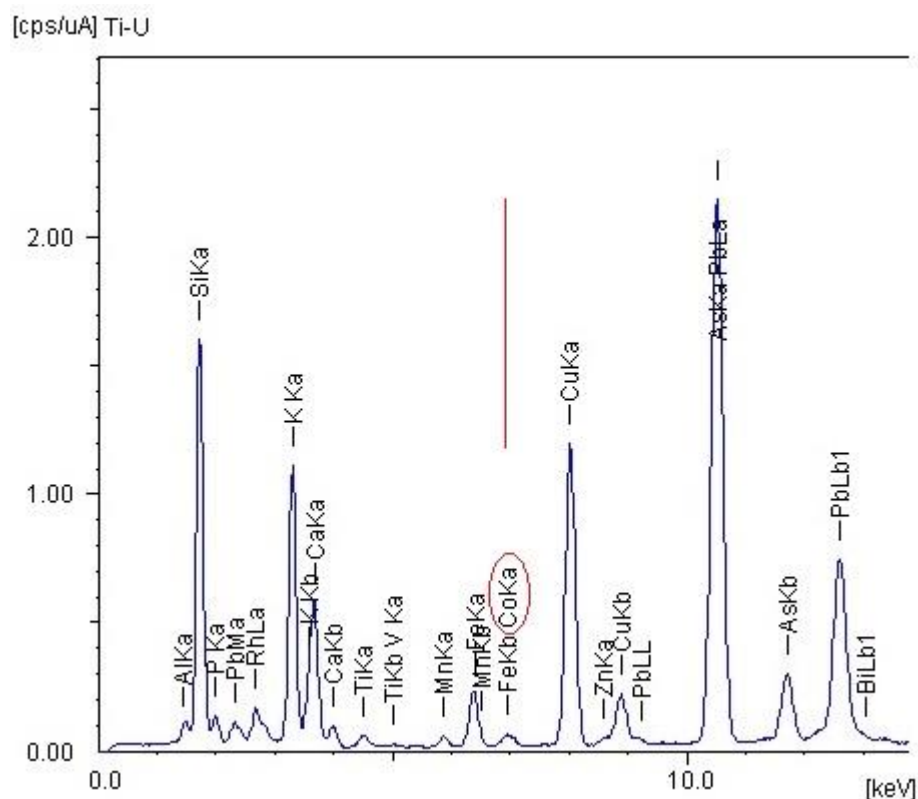


Рис. 26. Часть РФЭС-спектра образца № 7.

Присутствие фтора и фосфора объясняется внешним «непрозрачным» видом стёкол, так как нередко в качестве глушителя в средние века применяли костяную муку (фосфорнокислый кальций), следовательно, эти элементы изначально использовались в качестве глушителей. Также, согласно исследованию М.А. Безбородова и В.Л.Ченакала «Химический состав цветных стекол М.В.Ломоносова» [12], использовалась сурьма для таких целей, что объясняет небольшое присутствия оксида сурьмы в результатах, полученных методом РФА.

В роли осветляющей компоненты выступают оксид сурьмы (III) и, предположительно, хлорид натрия, который встречается в рабочем журнале Ломоносова под названием «соль». Они помогают избавиться от больших вкраплений газовых пузырьков на третьем этапе получения стекла.

В образце № 10 обнаружен оксид палладия в количестве 0,07%, он является одним из самых редких элементов и был открыт в 1803, в природе встречается как побочный продукт в количестве 3-4% в никелевых и медных рудах, которые отсутствуют в данном образце. Следовательно, наиболее вероятно, что присутствие данного элемента определено ошибочно.

В образце № 7 обнаружен оксид ванадия (V) в количестве 0,032%, он официально был открыт в 1801 и дает окраску в светло-зеленый цвет. Одной из точек добычи ванадия является Карелия в России. Его носителями являются многочисленные минералы титана. В рабочем журнале Ломоносова нет упоминания о таком элементе, следовательно, он является примесным элементом к диоксиду титана, который предположительно мог быть добыт недалеко от фабрики в Карелии.

Наличие серы может быть обусловлено гипсом, который является индикатором изменения стекла во время захоронения в почве, согласно исследованию «Характеристика РФА на месте археологических материалов» [16].

Цинк в образцах № 6 и № 7 может присутствовать в качестве примесного элемента к свинцу, так как цинк добывают из полиметаллических руд, содержащих 1—4 % цинка в виде сульфида, а также медь, свинец, золото, серебро, кадмий и висмут.

Рубидий в образцах № 3,6 и 8,9 присутствует в количестве меньшем 0,01%, поэтому его не учитываем. Такое малое содержание нельзя использовать в связи с тем, что программа могла просто неверно расшифровать данную часть спектра рядом с другими сильными сигналами. Например, слабый пик рубидия почти накладывается с сильным пиком свинца.

В природе стронций чаще всего присутствует как примесь в различных кальциевых минералах и в морской воде.

Поскольку стекла лежали в земле, то логично предположить наличие бора в некоторых стеклах в связи с тем, что бор часто встречается в почве.



Цирконий был выявлен ошибочно, так как его сигнал  $K_\alpha$  совпадает с сигналом стронция  $K_\beta$  на всех спектрах (например, рис. 27), и программа неверно сопоставила данные.

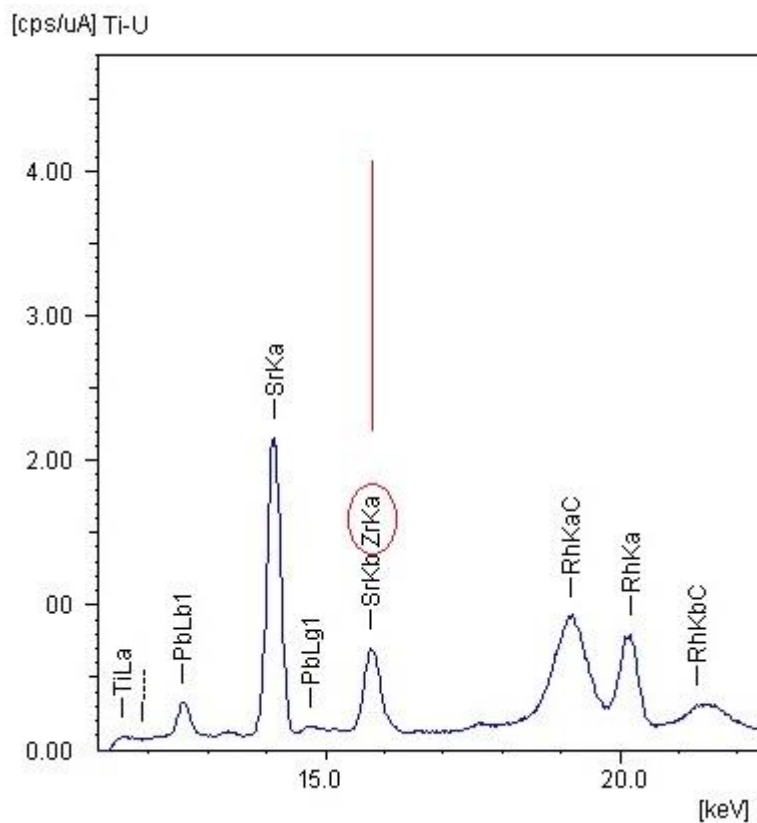


Рис. 27. Часть РФЭС-спектра образца №4.

## **Выводы.**

1. Проведены анализы образцов Усть-Рудицкой фабрики цветного стекла современными неразрушающими инструментальными методами анализа: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и рентгенофлуоресцентный анализ (РФА).
2. Кластерный анализ разбил образцы на три группы по элементному составу.
3. Методом РФЭС в образцах смальт обнаружены оксиды ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ), которые определяют окраску этих образцов.
4. Методом РФА обнаружены стеклообразующие элементы (K, Ca, Al, Pb), которые определяют структуру стекла на основе  $\text{SiO}_2$ .
5. Сопоставление количественных данных РФЭС и РФА выявило ряд методологических проблем, на которые необходимо обратить внимание в последующих работах: выбор условий снятия спектров, отсутствие стандартных образцов, применимость к исследуемым образцам прикладных программ обработки получаемых спектров.

## Литература.

1. Краткий очерк истории стекла в России [Электронный ресурс] // Стекольные материалы  
URL: <http://gardenweb.ru/kratkii-ocherk-istorii-stekla-v-rossii> (Дата доступа 19.05.2018)
2. М. М. Шульц. Стекло: структура, свойства, применение. СПб: СПбГУ, 1996 – 2 с.
3. Холкина Е.А. Смальты Усть-Рудицкого производства. Определение их химического состава инструментальными методами анализа: бакалаврская работа. СПб: СПбГУ, 2016. – 6 с.
4. И.И. Китайгородский, Н.Н. Качалов. Технология стекло. Москва: государственное издательство литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1961 – 621 с.
5. J. Himanshu. Lecture Glass Processing. USA: Lehigh University, International Materials Institute for New Functionality in Glas, 2015, Lecture 2 – 10 p.
6. Л. Б. Модзалевский. Ломоносов, сборник статей и материалов. Ленинград: Издательство Академии наук СССР, 1965 – 12 с.
7. В . В . Данилевский . Ломоносов и художественное стекло. Москва, Ленинград: Издательство «Наука», 1964 – 440 с.
8. М.А.Безбородов. Исследовательская работа Ломоносова по цветным стеклам. Издательство АК СССР, журнал «Природа», 1947 – 103 с.
9. Г.А. Лихоткин. Ломоносов в Петербурге. Ленинград: Лениздат, 1981 – 240 с.
10. М.В.Ломоносов. Полное собрание сочинений: В 11 т. Том 10. – Москва, Ленинград: издательство Академия Наук СССР, 1957. 950 с.
11. Д.В. Осипов. Роль «Ландшафтной памяти» в сохранении усадьбы М.В. Ломоносова Усть-Рудица – памятника культуры XVIII–XIX вв. Санкт-Петербург: ЦНИТ «Астерион», 2011 – 180 с.
12. М.А. Безбородов, В.Л.Ченакал. Химический состав цветных стекол М.В.Ломоносова. Доклады АН СССР, 1953, том XCI, №3 – 608 с.

13. М.А. Безбородов. М.А. Ломоносов – основоположник научного стеклоделия. Москва: государственное издательство литературы по строительным материалам, 1948 – 114 с.
14. П.А. Тихонов, М.В. Калинина. Физико-химическое исследование цветных смальт и стекловаренных тиглей из раскопок химической лаборатории и Усть- Рудицкой фабрики М.В. Ломоносова. Санкт-Петербург: журнал «Наука», 2011 – 407 с.
15. C. Altavilla, E. Ciliberto. Decay characterization of glassy pigments: an XPS investigation of smalt paint layers. Italy: Journal “Applied Physics, Materials Science & Processing”, 2004
16. M. El Amraoui<sup>1</sup>, M. Haddad, L. Bejjit, S. Ait Lyazidi, R. Lakhal. On-site XRF characterization of archaeological materials in CERA center of Rissani. Morocco, 2017
17. R. A. Eppler, D. R. Eppler. Glazes and Glass coatings. Ohio, Westerville: The American Ceramic Society, 2000 – 332 p.
18. А. Н. Кирпичников. Ладога и Ладожская земля в эпоху Средневековья. СПб: Нестор-История, 2012 – 164 с.
19. А.В. Королева, Е.В. Жижин, Д.А. Пудиков, А.Г. Рыбкин. Фотоэлектронная спектроскопия для исследования поверхности твердых тел. СПб: СПбГУ, РЦ «Физические методы исследования поверхности», 2017 – 4 с.
20. Комплексный фотоэлектронный и растровый оже-электронный спектрометр Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi [Электронный ресурс] // Научный Парк СПбГУ / Thermo Scientific  
URL: <http://researchpark.spbu.ru/fmip-eq-rus/728-pms-escalab-rus> (Дата доступа 25.05.2018)
21. А.А. Дитц, Т.А. Хабас, И.Б. Ревва. Определение элементного состава вещества методом рентгенофлуоресценции. Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2012 – 19 с.
22. М.А. Блохин. Физика рентгеновских лучей. Москва: государственное издательство технико-теоретической литературы, 1957 – 518 с.
23. Энергодисперсионный рентгенфлуоресцентный спектрометр EDX-800P [Электронный ресурс] // Научный Парк СПбГУ / Shimadzu

URL: <http://researchpark.spbu.ru/equipment-analyt-rus/215-masv-edx-800p-rus>  
(Дата доступа 25.05.2018)

24. О. В. Мазурин, А. С. Тотеш. Тепловое расширение стекла. Ленинград: Наука, 1969. — 216 с.
25. Изготовление стекла [Электронный ресурс] // Арт Структура / Производство закаленного стекла  
URL: <http://www.art-st.ru/proizvodstvo-stekla.html?id=100> (Дата доступа 28.05.2018)
26. И. Д. Мандель. Кластерный анализ. Москва: Финансы и статистика, 1988. — 176 с.
27. А. Б. Шипунов, А. И. Коробейников, Е. М. Балдин. Анализ данных с R (II). Москва: ДМК Пресс, 2012, глава 7